Aus dem organisch-chemischen Institut der
Technischen Hochschule Breslau.

Zur Kenntnis einfacher Abkömmlinge des Diacetylens

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde einer hohen philosophischen Fakultät der Schlesischen Friedrich-Wilhelms-Universität zu Breslau

vorgelegt von

Heinrich Hauptmann.

Promotion: 6. Dezember 1929.

BRESLAU 1930
HOCHSCHUL-VERLAG BRESLAU
Druck von Karl Vater :: Breslau 5 :: Siebenhufenerstraße Nr. 11/15

Gedruckt
mit Genehmigung der Hohen Philosophischen Fakultät
der Schlesischen Friedrich-Wilhelm-Universität zu Breslau.

Referent: Prof. Dr. Heinrich Biltz.

Rigorosum 31. 7. 1929.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen lieben Eltern
in Dankbarkeit gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548206_0042

Inhaltsverzeichnis.

Theoretischer Teil — Seite

Einleitung 1

I. Ueber die Darstellung einiger neuer Abkömmlinge des Diacetylens 5

II. Versuche über den Verlauf der Polymerisation von Diacetylenderivaten

1. Veränderungen des Diacetylens 12
2. Veränderungen des Dijoddiacetylens 14
3. Einige Versuche über das Verhalten der Jodatome im Dijoddiacetylen 23
4. Ueber das Verhalten von Dibromdiacetylen gegen Sauerstoff 26

Experimenteller Teil

I. Ueber die Darstellung einiger neuer Abkömmlinge des Diacetylens

A. Umsetzungen mit der Diacetylendimagnesiumverbindung

1. Darstellung des Diacetylens 29
2. Herstellung des Diacetylendimagnesiumbromids 29
3. Diacetylendicarbonsäure 31
4. 3,5-Oktadiin-2,7-diol 31
5. 2,7-Dimethyl-3,5-oktadiin-2,7-diol 32
6. 2,7-Diphenyl-3,5-oktadiin-2,7-diol 32
7. Versuch zur Darstellung des 2,4-Hexadiin-1,6-diols 33

B. Versuche zur Darstellung von Diacetylendicarbonsäureestern

1. Aus Propiolsäureester 34
2. Aus Diacetylendicarbonsäure und ihren Salzen 35

II. Versuche über den Verlauf der Polymerisation von Diacetylenderivaten

A. Veränderungen des Diacetylens

1. Polymerisation des flüssigen Kohlenwasserstoffs 38

Seite
2. Verhalten in verschiedenen Lösungsmitteln 39
3. Polymerisation in der Wärme 40
B. Versuche mit Dijoddiacetylen
1. Darstellung 41
2. Verhalten des Dijoddiacetylens in Lösungsmitteln
a. In Eisessig 42
b. In anderen Lösungsmitteln 46
3. Polymerisation des Dijoddiacetylens in festem Zustande
a. In Luft 48
b. In Stickstoffatmosphäre 49
C. Umsetzungen mit Dijoddiacetylen
1. Mit Phenylacetylenmagnesiumbromid 50
2. Mit Magnesium 51
D. Verhalten von Dibromacetylen und Dibromdiacetylen gegen Sauerstoff
1. Darstellung von Dibromacetylen 52
2. Bestimmung des Schmelzpunktes von Dijodacetylen 53
3. Autoxydationsversuche 54
Zusammenfassung 56

Während Derivate des Diacetylens schon seit langem rein dargestellt sind, ist das Diacetylen selbst zum ersten Male von A. v. Baeyer[1]) bei der thermischen Zersetzung des sauren Natriumsalzes der Diacetylendicarbonsäure beobachtet worden.[2])

$$HOOC{-}C{\equiv}C{-}C{\equiv}C{-}COONa + H_2O = HC{\equiv}C{-}C{\equiv}CH + 2CO_2 + NaOH$$

Baeyer konnte das Gas zwar nicht isolieren, konnte aber seine Silber- und seine Kupferverbindung darstellen. Die Reindarstellung des Diacetylens gelang erst in neuester Zeit. Lespieau und Prévost[3]) erhielten es aus Butadientetrabromid mit alkoholischem Kali:

$$BrH_2C{-}HCBr{-}HCBr{-}H_2CBr = HC{\equiv}C{-}C{\equiv}CH + 4HBr.$$

F. G. Müller bei der pyrogenen Zersetzung von Aethylalkohol[4]) und neuerdings auch von Benzol[5]). Verhältnismäßig leicht zugänglich gemacht haben dann F. Straus und Kollek[6]) das reine Diacetylen durch Oxydation von Acetylenkupfer mit Kupferchlorid.

Von den Derivaten des Diacetylens dürfte das Diphenyldiacetylen

$$H_5C_6{-}C{\equiv}C{-}C{\equiv}C{-}C_6H_5$$

das, wie sein o-Dinitro- bezw. o-Diaminoderivat verschiedentlich durch Oxydation der Kupferverbindungen der entsprechenden Monoacetylene erhalten worden ist, am längsten bekannt sein.[7]) Diacetylene, deren Wasserstoffe durch

---

[1]) B. 18, 2272 (1885).

[2]) Das von Berthelot erwähnte Diacetylen ist nicht das heute so benannte Produkt, sondern ein Dimeres des Acetylens. A. 141, 181 (1867).

[3]) C. r. 180, 675, 1347 (1925). Bl. (4) 37, 704 (1925).

[4]) Helv. 8, 826 (1925).

[5]) Helv. 10, 763 (1927).

[6]) B. 59, 1665 (1926).

[7]) Ann. 154, 159 (1870).
B. 15, 57 (1882).
B. 15, 59 (1882).
Ann. 342, 224 (1905).
Ann. 387, 257 (1912).

Alkylreste ersetzt sind, sind von Griner und Dupont beschrieben. Griner[8]) gelangt zum Dimethyldiacetylen

$$H_3C-C\equiv C-C\equiv C-CH_3,$$

indem er Propinkupfer mit Kaliumferricyanid oxydiert, und Dupont[9]) zum Diäthyldiacetylen

$$H_5C_2-C\equiv C-C\equiv C-C_2H_5$$

auf dieselbe Weise vom Butinkupfer. In neuester Zeit haben Grignard und Perrichon[11]) eine Methode zur Darstellung verschiedener auch asymmetrisch disubstituierter Diacetylene angegeben. Diese setzt die Jodmagnesiumverbindungen monosubstituierter Acetylene mit Jod in der Wärme um. Asymmetrische Derivate werden durch Umsatz der Jodmagnesiumverbindungen mit Jodacetylenen erhalten:

$$2R-C\equiv C-MgJ + J_2 = R-C\equiv C-C\equiv C-R + 2MgJ_2.$$
$$R-C\equiv C-MgJ + J-C\equiv C-R'$$
$$= R-C\equiv C-C\equiv C-R' + MgJ_2.$$

Derivate mit andern Substituenten als Alkyl- oder Arylresten sind nur vereinzelt beschrieben. Es sind zunächst Verbindungen, bei denen die begrenzenden Reste sauerstoffhaltig sind. Hierher gehören zwei Glykole, das 3,5-Oktadiin-2,7-diol und das 2,4-Hexadiin-1,6-diol.

$$H_3C-HOCH-C\equiv C-C\equiv C-HCOH-CH_3 \text{ und}$$
$$H_2COH-C\equiv C-C\equiv C-HOCH_2,$$

die Lespieau[11]) durch Oxydation der Kupferverbindungen des 3-Butin-2ols bezw. Propinols mit Ferricyankalium erhielt, ferner die Diacetylendicarbonsäure, die Baeyer[12]) aus der Kupferverbindung des propiolsauren Natriums nach der gleichen Methode darstellte.

$$2NaOOC-C\equiv C-Cu = HOOC-C\equiv C-C\equiv C-COOH.$$

Zuletzt fügen sich die Halogendiacetylene an, von denen Baeyer[13]) das Dijoddiacetylen bei der Umsetzung von Diacetylensilber und Jod erhielt:

---

[8]) Ann. d. chim. (6) 26, 354 (1892).
[9]) C. r. 148, 1523 (1909).
[10]) Ann. d. chim. (10) 5, 1 ff. (1925).
[11]) Ann. d. chim. (8) 27, 173 (1912).
[12]) B. 18, 674 (1885).
[13]) B. 18, 2272 (1885).

$$Ag{-}C{\equiv}C{-}C{\equiv}C{-}Ag + 2J_2 = JC{\equiv}C{-}C{\equiv}CJ + 2AgJ$$

F. Straus und Kollek[14]) haben seine Darstellung aus Diacetylen vereinfacht und weiter das Dibrom- und Dichlordiacetylen zugefügt, indem sie Hypobromit bezw. Hypochlorit auf Diacetylen einwirken ließen:

$$HC{\equiv}C{-}C{\equiv}CH + 2NaOHlg = Hlg{-}C{\equiv}C{-}C{\equiv}C{-}Hlg + 2NaOH.$$

Nach Abschluß der vorliegenden Arbeit erschien dann noch eine Veröffentlichung von Grignard[15]), nach der ihm die Darstellung von Monojoddiacetylen

$$HC{\equiv}C{-}C{\equiv}CJ$$

durch Behandlung von Acetylendimagnesiumjodid mit Jod glückte.

Alle diese Substanzen zeigen eine verschiedene Beständigkeit gegen Erwärmung und Belichtung und auch eine verschieden große Polymerisationsneigung je nach der Natur des Substituenten. Während das Diacetylen selbst sich außerordentlich rasch polymerisiert[16]), sind Polymerisationen der alkyl- oder arylsubstituierten Diacetylene nicht beobachtet worden. Auch werden diese Verbindungen weder durch Licht noch durch mäßige Erhitzung verändert, wobei die Temperaturbeständigkeit des Dimethyldiacetylens[17]), das erst bei Rotglut zerfällt, besonders auffällig ist. Das 2,4-Hexadiin-1,6-diol soll nach Lespieau[18]) durch Belichtung und Erwärmung zerstört werden, während das 3,5-Oktadiin-2,7-diol beständig sein soll. Außerordentlich lichtempfindlich und ferner beim Erhitzen zersetzlich ist die Diacetylendicarbonsäure.[19]) Aehnliche Eigenschaften, Polymerisationsneigung und explosiven Zerfall beim Schmelzen, zeigt das Dijoddiacetylen. Dazu gesellt sich hier noch eine merkwürdige Neigung, bei der langsamen Veränderung hochexplosive Produkte zu bilden[20]). Aehnlich verhalten sich Dibromdiacetylen und Dichlordiacetylen; sie zeigen außerdem noch ein starkes Bestreben zur Autoxydation, die meist mit einer Explosion verbunden ist[21]).

---

[14]) Diss. Kollek, Breslau 1927.
[15]) C. r. 188, 357 (1929).
[16]) F. Straus u. Kollek, B. 59, 1665 (1926).
F. G. Müller, Helv. 8, 826 (1925).
[17]) Griner, l. c.
[18]) l. c.
[19]) Baeyer, l. c. K0
[20]) F. Straus u. Kollek, l. c.
[21]) Diss. Kollek l. c.

Ueber den stofflichen Weg aller dieser Veränderungen ist so gut wie nichts bekannt. Das Material ist äußerst lückenhaft und im Vergleich zu den reichen Erfahrungen auf dem Gebiet der Diene verschwindend klein. Das Interesse an den Dienen war allerdings dadurch gefördert, daß ihre Veränderungen sie in nahe Beziehung zu wichtigen Naturstoffen brachten. Es war daher wünschenswert, das Beobachtungsmaterial zu vergrößern, und zwar zunächst einmal in der Richtung, daß die Abhängigkeit der Beständigkeit der Kohlenstoffkette des Diacetylens von den begrenzenden Gruppen auf breiterer Grundlage studiert wurde. Das war von Interesse auch im Hinblick auf die eigenartigen Verschiedenheiten in der Beständigkeit korrespondierender Acetylene und Olefine, auf die vor einiger Zeit F. Straus und Voß[22]) hingewiesen haben. Dann aber sollte der Versuch gemacht werden, in den Verlauf derartiger Polymerisationsvorgänge bei Diacetylenabkömmlingen Einblick zu gewinnen. In diese beiden Teile gliedert sich daher die Arbeit.

[22]) B. 59, 1681 (1926).

I.

Ueber die Darstellung einiger neuer Abkömmlinge des Diacetylens.

Alle synthetischen Versuche, welche das Diacetylen als Ausgangsmaterial benutzten, wurden dadurch sehr erschwert, daß nur geringe Gewichtsmengen zur Verfügung standen. Bei der Darstellung des Diacetylens nach F. Straus und Kollek[1]) entstehen aus einem Ansatz rund 21 Diacetylen, das sind 4,45 g. Man kann das Diacetylen über seine Magnesiumverbindung für die Synthese nutzbar machen. Es lag nahe, den Weg zu beschreiten, den Jositsch[2]) mit Erfolg beim Acetylen eingeschlagen hatte:

$$(1)\quad \begin{aligned} &HC{\equiv}CH \;+\; 2\,Mg\,Br\,C_2H_5 \\ &= Br\,Mg{-}C{\equiv}C{-}Mg\,Br \;+\; 2C_2H_6. \end{aligned}$$

Die Methode wurde inzwischen von vielen Autoren[3]) verbessert und auch auf monosubstituierte Acetylene angewendet. Bei der Herstellung von Diacetylendimagnesiumbromid

$$(2)\quad Br\,Mg{-}C{\equiv}C{-}C{\equiv}C{-}Mg\,Br$$

bestand die Schwierigkeit darin, daß nicht wie beim Acetylen ein beliebiger Ueberschuß durch die Grignard-Lösung geleitet werden konnte, sondern daß eine möglichst quantitative Umsetzung des Diacetylens anzustreben war. Das ließ sich durch Arbeiten im einphasigen System erreichen; man löst das Diacetylen zunächst in Aether und läßt die ätherische Lösung ziemlich rasch in die Lösung der Grignard-Verbindung einlaufen. Die Aethanentwicklung setzt sofort ein und wird rasch sehr lebhaft. Aus der Lösung scheidet sich all-

[1]) l. c.
[2]) Bull. (3), 30, 210, (1903).
[3]) Lespieau, Bull. (4) 43, 202, (1928).
Dupont, Ann. d. chim. (8) 30, 491 (1913).
Gauthier, Ann. d. chim. (8) 16, 335 (1909).
Oddo, Bull. (3) 36, 682 (1906).
Bull. (4) 8, 84 (1910).
Grignard, C. r. 152, 388 (1911).
Ann. d. chim. (10) 5, 1 (1925).
Salkind, B. 57, 1690 (1924).

mählich die unlösliche Dimagnesiumverbindung des Diacetylens (2) ab. Wenn die Gasentwickelung nachläßt, wird erhitzt bis zur Beendigung der Reaktion.[4]) Durch Umsetzung des Diacetylendimagnesiumbromids mit Kohlendioxyd gelang es zunächst, die Diacetylencarbonsäure

(3) $HOOC-C\equiv C-C\equiv C-COOH$

herzustellen. Die Bedingungen liegen hier nicht günstig, da bei der langen Einwirkungsdauer, die nötig ist, der größte Teil der Säure in schwarze, unlösliche, polymere Produkte übergeht, und nur 5% der Theorie gefaßt werden konnten. Weiterhin läßt sich die Magnesiumverbindung des Diacetylens mit einer Reihe von Aldehyden und Ketonen umsetzen und bot so die Möglichkeit, den Kreis der von Lespieau[5]) auf anderem Wege hergestellten Diacetylenglykole zu erweitern. Die Reaktion verläuft nach folgendem Schema:

(4)
$$BrMgC\equiv C-C\equiv CMgBr + 2\,O=C\begin{matrix}R\\R'\end{matrix} =$$
$$\begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!\!>\!COH-C\equiv C-C\equiv C-HOC\!<\!\begin{matrix}R'\\R\end{matrix} + 2\,MgOHBr.$$

Im einfachsten Falle, mit Formaldehyd, sollte das 2,4-Hexadiin-1,6-diol entstehen

(5) $H_2COH-C\equiv C-C\equiv C-HOCH_2$,

das, wie früher erwähnt, Lespieau[6]) auf anderem Wege erhalten konnte. In diesem einfachsten Falle, versagte allerdings die Methode, trotzdem im Dunkeln und bei niederer Temperatur gearbeitet wurde. Ob der Instabilität des Glykols allein die Schuld beizumessen ist, ist fraglich. Anscheinend polymerisiert sich der Formaldehyd zu schnell, um sich mit der schwerlöslichen Magnesiumverbindung bei den anwendbaren Temperaturen umsetzen zu können. Lespieau beschreibt das Glykol als einen kristallisierten Körper vom Schmelzpunkt 111°—112°, was bemerkenswert hoch ist, da derselbe Autor für die niedrigschmelzende Modifikation des

[4]) Ein Versuch, Derivate der Monomagnesiumverbindung des Diacetylens zu erhalten, schlug fehl. An ihrer statt bildeten sich die Umsatzprodukte der Dimagnesiumverbindung.

[5]) l. c.

[6]) l. c.

3,5-Oktadiin-2,7-diols den Schmelzpunkt 67,5—68° angibt und im Verlauf dieser Arbeit für die hochschmelzende Form des gleichen Glykols der Schmelzpunkt 108°—109° gefunden wurde. Besseren Erfolg hatte die Umsetzung des Diacetylendimagnesiumbromids mit Acetaldehyd, die zum 3,5-Oktadiin-2,7-diol

(6) $H_3C—CHOH—C{\equiv}C—C{\equiv}C—HOHC—CH_3$

führt. Es wurde zunächst nur als Oel erhalten, das sich im Hochvakuum destillieren ließ. Nun kristallisierte ein kleiner Anteil und zeigte den Schmelzpunkt 108-109°. Die Kristalle färbten sich am Licht, besonders im Sonnenlicht, langsam rotviolett. Daß es sich um eine Lichteinwirkung handelt, kann man auch daraus schließen, daß die Erscheinung zunächst nur die Oberfläche betraf. Das Glykol muß, da es 2 asymmetrische Kohlenstoffatome enthält, in 2 isomeren, optisch inaktiven Formen auftreten. Da Lespieau[7]) die Verbindung mit dem Schmelzpunkt 67,5-68° beschreibt, stellt die von mir dargestellte Modifikation die zweite, hochschmelzende Form dar. Das niedrig schmelzende Isomere konnte nie rein erhalten werden. An seiner Stelle fielen Gemische an, die zwischen 87° und 98° schmolzen. Prachtvoll kristallisierte das 2,7-Dimethyl-3,5-oktadiin-2,7-diol

(7) $(H_3C)_2COH—C{\equiv}C—C{\equiv}C—HOC(CH_3)_2$,

das durch Umsatz der Magnesiumverbindung mit Aceton entsteht. Es schmilzt bei 129—130° und ist nicht lichtempfindlich. Das Glykol bot ein gewisses pharmakologisches Interesse. F. Hofmann[8]) gibt nämlich an, daß das 2,5-Dimethyl-3-hexin-2,5-diol eine sehr drastische abführende Wirkung habe. Herr Professor Hesse hatte die Freundlichkeit das 2,7-Dimethyl-3,5-oktadiin-2,7-diol auf seine pharmakologische Wirkung zu prüfen, fand es aber wirkungslos. Weiterhin erhielt ich mit Acetophenon das 2,7-Diphenyl-3,5-oktadiin-2,7-diol.

(8) $H_3C_6—COH—C{\equiv}C—C{\equiv}C—HOC—C_6H_5$ (mit H_3C und CH_3 als Substituenten)

Es enthält wieder 2 asymmetrische Kohlenstoffatome. Hier war es leicht, beide zu erwartenden Isomeren rein zu isolieren. Sie schmolzen bei 142-143° bezw. 195°.

An diesen Glykolen läßt sich folgender Einfluß des Substituenten auf die Stabilität des Moleküls erkennen: Das

---

[7]) Ann. d. chim. (8) 27, 173 (1912).
[8]) Ztschr. f. angew. Chem. 33, 90 (1920).

2,4-Hexadiin-1,6-diol (5) ist nach Lespieau's[9]) Angaben gegen Belichtung und Erwärmung empfindlich. Im Dunkeln hergestellt ist es farblos, geht jedoch am Licht in ein rotes, unlösliches Produkt über.

Beim Erhitzen zersetzt es sich. Schon der Ersatz eines Wasserstoffatoms durch Methyl stabilisiert das Molekül so stark, daß Temperaturen bis 135° ausgehalten werden, und die Veränderung durch Belichtung stark verlangsamt ist. Wird auch das zweite Wasserstoffatom durch Methyl ersetzt, so ist das Molekül völlig stabil geworden.

$H_2COH-C\equiv C-C\equiv C-HOCH_2$ lichtempfindlich, beim Erhitzen zersetzlich

$H_3C-HCOH-C\equiv C-C\equiv C-HOCH-CH_3$ schwach lichtempfindlich unzersetzt destillierbar.

$(H_3C)_2COH-C\equiv C-C\equiv C-HOC(CH_3)_2$ stabil.

Andrerseits muß der beträchtliche Unterschied gegen die Beständigkeit des Dimethyldiacetylens auffallen. Betrachtet man die Reihe:

$H_3C-C\equiv C-C\equiv C-CH_3$	Dimethyldiacetylen
$H_2COH-C\equiv C-C\equiv C-HOCH_2$	Dioxydimethyldiacetylen
$HOOC-C\equiv C-C\equiv C-COOH$	Dicarboxydiacetylen,

so ergibt sich, daß die Instabilität des Moleküls schon durch Ersatz eines Wasserstoffatoms gegen Hydroxyl herbeigeführt, nicht aber erst durch die Carboxylgruppe bedingt wird. Ueber die Beständigkeit der Diacetylendicarbonsäure wäre zu Baeyer's[10]) Angaben nachzutragen, daß die Substanz auch im Dunkeln im Exsiccator nicht haltbar ist, sondern im Verlauf weniger Tage in die von Baeyer erwähnten, rotbraunen Produkte übergeht. Im Gegensatz dazu ist sie in ätherischer Lösung im Dunkeln mehrere Wochen haltbar, eine Beobachtung, die an die von Kollek[11]) beschriebene Erhöhung der Beständigkeit von Halogendiacetylen in gelöstem Zustand erinnert.

Bei der Dicarbonsäure lag die Möglichkeit nahe, daß Kohlendioxydabspaltungen das Reaktionsbild trüben könnten, und daß die Schlüsse, die man aus dem Verhalten der Säure

---

[9]) l. c.
[10]) l. c.
[11]) Diss. Kollek, Breslau 1927.

auf die Beständigkeit der durch zwei Carbonyle begrenzten, konjugierten dreifachen Kette ziehen würde, deshalb falsch sein könnten. Deswegen wurden Versuche zur Darstellung von Diacetylendicarbonsäureestern

$$(9)\quad ROOC{-}C{\equiv}C{-}C{\equiv}C{-}COOR$$

angestellt. Den Aethylester der Säure hat Baeyer[12]) durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine alkoholische Lösung der Säure dargestellt, konnte ihn jedoch nicht rein erhalten, da er sich beim Destillieren zersetzte. Im Gegensatz zu seinen Angaben haben F. Straus und Voß[13]) bei Wiederholung seiner Versuche stets halogenhaltige Produkte erhalten. Es lag nahe, zunächst den leichtzugänglichen Propiolsäureester in Form seiner Kupferverbindung[14]) zu oxydieren. Die Baeyer'sche Oxydationsmethode in alkalischem Medium schied von vornherein aus, da Baeyer[15]) selbst bei diesen Versuchen nur die freie Säure fassen konnte. Jedoch schien durch die neue Oxydationsmethode mit Kupferchlorid nach F. Straus und Kollek,[16]) die in schwach saurer Lösung vor sich geht, jetzt eine Möglichkeit gegeben. Der Ester sollte sich nach der Gleichung:

$$(10)\quad \begin{aligned} &2H_5C_2OOC{-}C{-}C{-}Cu + 2CuCl_2 \\ &= H_5C_2OOC{-}C{=}C{-}C{=}C{-}COOC_2H_5 + 2Cu_2Cl_2 \end{aligned}$$

bilden. Es resultierte jedoch unter den verschiedensten Bedingungen nur ein braunes Oel, das zwar im Hochvakuum unter teilweiser Zersetzung destillierbar war, aber nie halogenfrei erhalten wurde. Ich suchte die Ursache zunächst in der Darstellung der Kupferverbindung, ohne daß die Ergebnisse besser werden. So zentrifugierte ich sie, um die lange Berührung mit Luft bei der stets lange währenden Filtration zu vermeiden. Ferner suchte ich bei der Darstellung den möglicherweise schädlichen Einfluß der ammoniakalischen Flüssigkeit auszuschalten; das läßt sich erreichen durch Auflösung des Kupferchlorürs in Natriumchloridlösung. Allerdings ist hier die Fällung unvollständig, wenn man nicht wenigstens 1 Mol Ammoniak auf 1 Mol Ester

[12]) Baeyer, B. 18, 674 (1885).

[13]) Diss. Voss, Breslau 1925.

[14]) Die Kupferverbindung läßt sich durch Umsatz einer alkoholischen Lösung des Esters mit einer Ilosvaylösung herstellen.

[15]) 1. c.

[16]) 1. c.

zufügt.[17]) Auch für den Methylester der Diacetylendicarbonsäure lagen die Verhältnisse nicht günstiger. Einmal explodierte das rohe, ölige Oxydationsprodukt auf dem Wasserbad bei Entfernung des Aethers; doch scheint es fraglich, ob hier eine Unbeständigkeit des Esters selbst in Erscheinung tritt.

Nachdem die oxydative Verknüpfung zweier Moleküle Propiolsäureester versagt hatte, blieb nur die Möglichkeit, von fertig gebildeter Diacetylendicarbonsäure auszugehen. Da auch nach den sehr ausführlichen Angaben von F. Straus und Voss[18]) die Darstellung umständlich bleibt, und dazu noch die geringe Haltbarkeit der Säure ihre längere Aufbewahrung unmöglich macht, war dieser Weg von vornherein nicht sehr einladend. Versetzt man die Lösung des Ammonsalzes der Säure mit wässriger Silbernitratlösung, so fällt das schön kristallisierte Silbersalz. Es ist unter Lichtabschluß gefällt rein weiß und bedeutend weniger explosiv als Diacetylensilber. Zwar explodiert es beim Erhitzen mit scharfem Knall, jedoch ist es gegen Schlag unempfindlich. Uebergießt man es mit heißem Wasser, so setzt sofort eine relativ lebhafte kontinuierliche Kohlendioxydentwicklung ein. Das Silbersalz wurde sorgfältig getrocknet und mit einem Ueberschuß von Jodmethyl in Aether übergossen, um die folgende Umsetzung zu erreichen:

$$(11)\quad \begin{aligned} &AgOOC{-}C{\equiv}C{-}C{\equiv}C{-}COOAg + 2JCH_3 \\ &= H_3COOC{-}C{\equiv}C{-}C{\equiv}C{-}COOCH_3 + 2AgJ. \end{aligned}$$

Es bildete sich auch Jodsilber, der Aether enthielt jedoch nur minimale Mengen eines braunen Oeles, das mit Ilosvaylösung die für monosubstituierte Acetylene charakteristische gelbe Fällung gab. Anscheinend hat also eine Abspaltung von Kohlendioxyd stattgefunden; dafür spricht auch, daß dem Jodsilber scheinbar zunächst noch eine andere Silberverbindung beigemengt war. Jedenfalls war es zunächst dunkelbraun und nahm erst beim Behandeln mit Salpetersäure die übliche gelbe Farbe an. Daß die Kohlendioxydabspaltung nicht schon bei der Darstellung des Silbersalzes, sondern erst bei der Umsetzung mit Jodmethyl erfolgt, und daß sie es ist, die die Bildung des Esters stört, geht aus dem folgenden Versuch hervor. Wurde das Reak-

[17]) Diese Beobachtung geht parallel mit Fesstellungen Chavastelon's (C. r. 130, 1634, 1764), der beim Einleiten von Acetylen in eine neutrale oder schwach saure Lösung von Kupferchlorür in gesättigter Kaliumchloridlösung verschiedene Komplexverbindungen $(C_2H_2)\,(Cu_2Cl_2)\,KCl$ und $(C_2H_2)\,(Cu_2Cl_2, KCl)_2$ erhalt die mit Ammoniak Acetylenkupfer geben.

[18]) Diss. Voss, Breslau 1925.

tionsgemisch in einer Wasserstoffatmosphäre sich selbst überlassen, und wurde dann ein Wasserstrom durch das Reaktionsgefäß und danach durch Bariumhydroxydlösung und Ilosvaylösung geleitet, so fiel sofort ein beträchtlicher Niederschlag von Bariumcarbonat. Damit ist die Abspaltung von Kohlendioxyd nachgewiesen. In der Ilosvaylösung entstand nur ein geringer brauner Niederschlag, der wie Diacetylenkupfer aussah. Wie hier die Bildung freien Diacetylens vor sich geht, ist nicht recht zu erklären. Auch die ätherische Lösung selbst gab mit Ilosvaylösung eine starke braune Fällung; nach Versuchen von Straus und Kollek[19]) ist Diacetylen aus seiner ätherischen Lösung nicht leicht auszutreiben.

Nun hoffte ich, die freie Diacetylendicarbonsäure mit Diazomethan verestern zu können, obwohl hier von vornherein damit zu rechnen war, daß Diazomethan auch mit der dreifachen Bindung und nicht nur mit der Carboxylgruppe reagieren würde.[20]) Tatsächlich war das entstandene Produkt stickstoffhaltig, sodaß auch auf diesem Wege nicht weiterzukommen war.

Als letzten Ausweg versuchte ich, den Ester durch Einwirkung von Dimethylsulfat auf das Natriumsalz der Diacetylendicarbonsäure zu erhalten. Das Salz gewinnt man, wenn man zur ätherischen Lösung der Säure die berechnete Menge Natriumäthylat zugibt, also nach der gleichen Methode, die bei der Darstellung des propiolsauren Natriums gute Dienste geleistet hatte.[21]) Das diacetylendicarbonsaure Natrium ist rein weiß, kristallinisch und in seinem Verhalten dem Ammonsalz sehr ähnlich. Schüttelt man seine wässrige Lösung mit Dimethylsulfat, so resultiert eine geringfügige Menge stechend riechenden braunen Oeles, das eine gelbe Fällung mit Ilosvaylösung gibt, also wieder Produkte enthält, die nur durch Kohlendioxydabspaltung entstanden sein können.

Nach all diesen Versuchen scheint es vorderhand unmöglich, für die Darstellung von Estern der Diacetylendicarbonsäure eine brauchbare Methode zu finden.

---

[19]) Privatmitteilung von Herrn Prof. Dr. Straus.

[20]) Pechmann, B. 31, 2950 (1899).
E. Buchner, B. 22, 846, 2165 (1899).
Ann. 273, 256 (1893).

[21]) F. Straus und Voss, B. 59, 1681 (1926).

II.

Versuche über den Verlauf der Polymerisation von Diacetylenderivaten.

1. Veränderungen des Diacetylens.

F. Straus und Kollek[22]) haben die Vermutung ausgesprochen, daß die Polymerisation des Diacetylens durch das Alkali des Glases katalysiert wird. Diese Annahme sollte geprüft werden. Zu diesem Zwecke stellte ich nach der von F. Straus und Kollek[23]) angegebenen Vorschrift reines Diacetylen her und füllte es in je ein Röhrchen aus Glas und aus durchsichtigem Quarz, die im Hochvakuum zugeschmolzen wurden. Es zeigte sich jedoch, daß die Polymerisation im Quarzröhrchen bedeutend schneller vor sich ging sodaß von einer beschleunigenden Wirkung des Alkali im Glase nicht die Rede sein kann. Die in beiden Fällen gebildeten Produkte sahen völlig gleich aus. Es war das schon bekannte dunkelbraune, blättrige Polymerisationsprodukt.[24]) Ich fand es, wie auch Müller[25]) angibt, völlig unlöslich in allen Lösungsmitteln und selbst von rauchender Salpetersäure nicht angreifbar. Nun hat Kollek[26]) geglaubt, beim Leiten von Diacetylen durch eine erhitzte Kapillare ein flüssiges Polymerisat beobachtet zu haben. Das würde heißen, daß eine reine Hitzepolymerisation des Kohlenwasserstoffs zu ganz anderen Produkten führt. Kollek hat jedoch wegen einer Explosion, die offenbar durch Anwesenheit von Sauerstoff verursacht wurde, die Versuche nicht weiter fortgesetzt. Bei einer exakten Nachprüfung dieser Angabe war es also nötig, das Diacetylen mit einem indifferenten Gas zu verdünnen. Da Stickstoff möglicherweise mit dem Diacetylen unter Bildung von Blausäure reagieren konnte[27]), verwendete ich Argon, um den Sauerstoff auszuschließen. Das

---

[22]) B. 59, 1664 (1926).

[23]) ebenda.

[24]) F. Straus und Kollek 1. c.

[25]) Helv. 8, 826 (1925).

[26]) Diss. Kollek, Breslau 1927.

[27]) Berthelot: Acetylen und Stickstoff b. Einwirkung des Induktionsfunkens: Ann. 150, 60 (1863).

Mixter: Explosion v. Acetylen-Stickstoffgemischen: C. 1900, II, 1007.

Diacetylen wurde mit Argon verdünnt in einer sorgfältig mit Argon von Luft befreiten Apparatur durch eine Quarzkapillare und, als diese sich bei längerer Versuchsdauer verstopfte, durch ein Quarzrohr mit ca. 3 mm Lumen geleitet, die auf dunkle Rotglut erhitzt waren. Das Diacetylen zersetzte sich, sobald es in die erhitzte Zone kam, unter Feuererscheinung. Im Quarzrohr und im anschließenden Kondensgefäß schied sich ein schwarzer Rückstand ab, der z. T. blättrige, z. T. körnige Form hatte. Eine Flüssigkeit konnte in keiner der Vorlagen bemerkt werden.

Diacetylen ist in wässriger Lösung, wie F. Straus und Kollek[28]) angeben, sehr haltbar, desgleichen in gesättigter Kochsalzlösung. Es lag nahe, einige Versuche über die Beständigkeit von Diacetylen in organischen Lösungsmitteln anzustellen. Lange Zeit unverändert aufbewahren ließ sich das Gas in Petroläther (vom Sdp. 60—80°), Chloroform, Aceton und Benzol. In absolutem Aether entstanden Produkte, die in Wasser gegossen stark sauer reagierten, etwa so stark wie Ameisensäure. Es ist anzunehmen, daß diese sauren Produkte durch eine Oxydation entstanden sind, deren Ursache im Superoxydgehalt des Aethers zu suchen ist. Auch die alkoholische Lösung zeigte eine schwach saure Reaktion. Während aber auch in diesen beiden letzten Fällen noch Diacetylen vorhanden war, konnte es im Pyridin nicht mehr nachgewiesen werden. Ueber die entstehenden Produkte ließen die viel zu geringen Mengen Diacetylen keine konkrete Aussage zu.

---

[28]) l. c.

2. Veränderungen des Dijoddiacetylens.

Aus den Beobachtungen von F. Straus und Kollek[29]) ging hervor, daß die Veränderlichkeit des Diacetylens in seinen Dijodsubstitutionsprodukten zwar noch vorhanden ist, daß aber die Verwandlung der festen kristallinen Substanz anscheinend langsamer verläuft, und daß Andeutungen für kristallisierte Umwandlungsprodukte auftreten. Auch ist in der Arbeit bereits auf die merkwürdige Steigerung der Explosivität teilweise veränderter Präparate hingewiesen. In diese Verhältnisse sollte ein etwas näherer Einblick gewonnen werden, und zwar wiesen die vorläufigen Beobachtungen bereits darauf hin, daß sowohl die Umwandlung des festen Dijoddiacetylens, als auch eine eventuelle Veränderung in Lösungsmitteln zu studieren war. Analoge Versuche sind beim Dijodacetylen bekannt. Dieses ist allerdings in festem Zustand beständig, verhält sich also anders als Dijoddiacetylen. Dagegen erleidet es beim Erwärmen in Lösungsmitteln eine Veränderung. Sie wird zuerst von Baeyer[30]) erwähnt, dann von Meyer und Pemsel[31]) und später ausführlicher von Schenck und Litzendorff[32]) beschrieben. Nach ihren Angaben disproportioniert sich das Dijodacetylen in verschiedenen Lösungsmitteln zu Tetrajodäthylen und einer schwarzen, kohligen Substanz in der Hauptsache nach der Gleichung:

$$(12) \qquad 2C_2J_2 = C_2J_4 + 2C.$$

Allerdings muß bemerkt werden, daß die entstehende kohlige Substanz stets noch Jod enthält, nach Meyer und Pemsel 16,5 %. Auch ich konnte feststellen, daß das Dijodacetylen 2 Stunden auf dem Wasserbade in Eisessig erhitzt, in Tetrajodäthylen vom Schmelzpunkt 187° und einen jodhaltigen, schwarzen Rückstand übergeht. Als mit Dijoddiacetylen der analoge Versuch ausgeführt wurde, in der Erwartung, daß der Zerfall sich im wesentlichen nach der Gleichung:

$$(13) \qquad 3C_4J_2 = C_4J_6 + 8C$$

abspielen würde, zeigte sich, daß der Reaktionsverlauf hier viel komplizierter ist.

---

[29]) l. c.
[30]) B. 18, 2276 (1885).
[31]) B. 29, 1411 (1896).
[32]) B. 37, 3453 (1904).

Die zu diesen Versuchen benötigten größeren Mengen Dijoddiacetylen wurden nach der von Straus und Kollek[33]) entdeckten Reaktion aus Diacetylen und Hypojodit hergestellt. Eine wesentliche Steigerung der Ausbeute auf über 90 % der Theorie ließ sich dadurch erzielen, daß das Diacetylen nicht mehr durch die Lösung durchgeleitet wurde, sondern daß das Gas vorher in Wasser gelöst, mit der berechneten Menge Alkali versetzt und nun mit Jodjodkalilösung unter Innenkühlung mit Eis und kräftigem Rühren umgesetzt wurde. Die Reaktion ist auf diese Weise in 10—15 Minuten beendet und liefert ein rein weißes Produkt.

Wird eine Eisessiglösung von Dijoddiacetylen 1—2 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, so entsteht eine schwarze, amorphe, jodhaltige Substanz, die beim Berühren mit einem heißen Draht heftig unter Abscheidung einer violetten Jodwolke verpufft. Aus der Eisessiglösung blieb ein bräunlicher, nicht ganz einheitlich aussehender Rückstand, aus dem sich kein Hexajodbutadien unter den Bedingungen, die seinen Löslichkeitsverhältnissen entsprechen, isolieren ließ. Engte man aber stark ein und kühlte, so kristallisierten tiefgelbe bis orangefarbene, grobe Nädelchen*) in 24—31 % Ausbeute, die bei verschiedenen Versuchen nach vorherigem Sintern bei 76°, 80—81°, 85—87° schmolzen. Sie konnten also bestimmt kein Hexajodbutadien sein, das bei 165,5—166,5° schmilzt. Die Nadeln wurden analysiert und ergaben Werte von 83,93 % Jod und 84,09 % Jod. Diese Werte stimmen überraschend auf Dijoddiacetylen (84,09 % Jod). Von der bisher beobachteten weißen Form des Dijoddiacetylens unterschieden sie sich durch den Schmelzpunkt, die Kristallgestalt und Farbe und dadurch, daß sie nicht wie Dijoddiacetylen sofort nach dem Schmelzen explodierten, sondern erst ziemlich lange nachher schwach verpufften. In ein Bad von 101° getaucht, explodierten manche Proben, andere jedoch nicht. Ein Grund hierfür läßt sich nicht angeben. Außerdem veränderten sie sich nach der Isolierung außerordentlich rasch und zerfielen innerhalb eines Tages (sie blieben in offener Schale stehen) in Hexajodbutadien und eine schwarze, unlösliche, kohlige Substanz. Das weiße Dijoddiacetylen erleidet aber erst in Tagen eine ganz allmähliche Veränderung, die, wie später ausgeführt wird, eine Polymerisation und keine Disproportionierung darstellt. Die gelben Nadeln ließen sich aus Aether-Petroläther umkristallisieren; die Disproportionierung zeigen

[33]) l. c.

*) Als nach Abschluß der Arbeit diese Versuche wiederholt wurden, war es trotz mehrfacher Bemühungen nicht möglich, diese Nädelchen zu erhalten.

auch umkristallisierte Präparate. Um festzustellen, ob die Veränderung des weißen Dijoddiacetylens schon durch die Auflösung in Eisessig hervorgerufen wird, wurden drei Versuche angesetzt, von denen der eine sofort nach der Auflösung, der zweite nach dem Erwärmen bis zum Ausfall der ersten schwarzen Flocke (12 Min.) und der dritte nach einstündigem Erwärmen aufgearbeitet wurde. Es ließen sich beim ersten Versuch aus dem einheitlichen, schwach gelblichen Rückstand, der in seinem Aussehen wenig verunreinigtem Dijoddiacetylen glich, durch Umkristallisation aus Petroläther mit Tierkohle (Supranorit) im Dunkeln 80° reines Dijoddiacetylen zurückgewinnen. Beim Verdampfen des Eisessigs ist eine längere Erwärmung auf 35—40° nicht zu vermeiden. Diesem Umstande wurde die Schuld an der schwachen Gelbfärbung des Produktes beigemessen. Als derselbe Versuch mit geringen Mengen Dijoddiacetylen und Eisessig wiederholt wurde, sodaß der Eisessig in wenigen Minuten verjagt war, war der Rohrrückstand ohne Umkristallisation rein weiß und schmolz bei 100° (nach Sintern bei 98°). Er unterschied sich also nicht von reinem Dijoddiacetylen. Beim zweiten Versuch blieb nach Verjagen des Eisessigs ein unheitlicher Rückstand, aus dem mit Petroläther tiefgelbe, grobe Nadeln extrahiert werden konnten, die bei 91—92° schmolzen, sich in ihrem Aussehen aber nicht von den auf Seite 15 beschriebenen unterschieden. Aus ihnen konnte durch Umkristallisation aus Petroläther mit Tierkohle im Dunkeln rein weißes Dijoddiacetylen isoliert werden und zwar 38% der zum Versuch angewandten Menge. Nach einstündigem Erhitzen konnten aus dem uneinheitlichen Rückstand, der nach Verdampfen des Eisessigs hinterblieb, wiederum die bekannten, tiefgelben Nadeln isoliert werden. Hier zeigten sich folgende Schmelzerscheinungen: Dunkeln bei 72°, Sintern bei 79°, Schmelzen bei 86°. Als sie 5 Minuten im zerstreuten Tageslicht gestanden hatten, dunkelten sie bei 67°, sinterten bei 76° und schmolzen bei 85°. Sie zersetzten sich also am Licht. Wurden sie aus Petroläther mit Tierkohle im Dunkeln umkristallisiert, so war aus ihnen noch rein weißes Dijoddiacetylen in einer Menge von 10% der zum Ansatz verwandten zu isolieren.

Da die Abscheidung der kohligen Substanz nach 1—2 Stunden noch nicht beendet war, sondern die Lösung der gelben Nadeln in Eisessig beim Erwärmen weiter schwarze Flocken abschied, wurden Versuche angestellt, bei denen das Dijoddiacetylen in Eisessiglösung 5 Stunden erhitzt wurde. Die filtrierte Lösung schied dann bei weiterem Erwärmen keine schwarzen Flocken mehr ab. Sie enthielt neben viel schmierigen und halbfesten Produkten, über die nichts Näheres ausgesagt werden kann, einen mikrokristal-

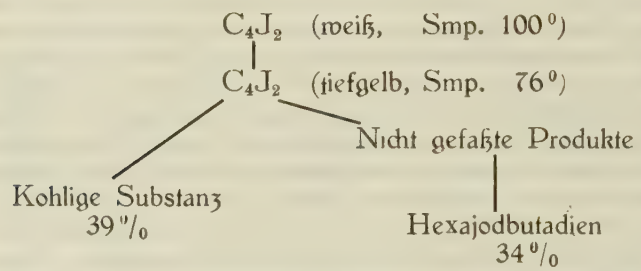
linen gelben Körper, der bei 82—83° unter Zersetzung schmolz, in geringer Menge. Es ist nicht mit Sicherheit zu sagen, ob er mit den vorhin beschriebenen tiefgelben Nadeln identisch ist. Ließ man die vom schwarzen Niederschlage abfiltrierte Eisessiglösung, die kein freies Jod enthielt, im Dunkeln stehen, so vollzog sich in ihr keine Veränderung. Stellte man sie dagegen ins zerstreute Tageslicht, so kristallisierte innerhalb 5 Tagen reines Hexajodbutadien. Dabei war bei Beginn der Hexajodbutadienabscheidung freies Jod in der Lösung nachweisbar, das bei Zunahme des Hexajodbutadiens wieder verschwand. Es ist leider versäumt worden, festzustellen, ob auch aus den Lösungen der tiefgelben Nadeln beim Stehen am Licht Hexajodbutadien entsteht, wie es beim Stehen der kristallisierten Substanz rasch erfolgt (s. oben). Die bei diesen Versuchen erhaltenen amorphen, unlöslichen, schwarzen Niederschläge ließen sich trotz ihrer Explosivität analysieren, da sie im Bombenrohr nach längerer Einwirkung der nitrosen Gase in der Kälte sich gefahrlos erhitzen ließen. Sie enthielten aus zwei verschiedenen Versuchen 76,08% und 75,64% Jod, gegenüber einem Jodgehalt des Dijoddiacetylens von 84,09%, waren also viel jodreicher als die bei der Zersetzung des Dijodacetylens entstehende Kohle.

Nach den Ergebnissen dieser Versuche kann man die Reaktion vielleicht folgendermaßen deuten: Aus dem reinen weißen Dijoddiacetylen bildet sich z. T. ein labiles Zwischenprodukt, das, da die Analyse auf Dijoddiacetylen stimmt, ein „angeregtes oder aufgelockertes Dijoddiacetylen" darstellen könnte. Dieses unterscheidet sich vom rein weißen Dijoddiacetylen durch Kristallgestalt, Farbe, Schmelzpunkt und Beständigkeit im festen Zustand. Aus ihm läßt sich jedoch weißes Dijoddiacetylen durch Umkristallisation aus Petroläther mit Tierkohle im Dunkeln gewinnen. Bevor seine Analyse gelungen war, wurden andere Erklärungsversuche in Betracht gezogen. Man konnte daran denken, daß in ihm eine Molekülverbindung von Dijoddiacetylen mit Hexajodbutadien ($C_4J_2 + C_4J_6$) vorlag. Als aber ein Gemisch der beiden Körper unter den Bedingungen kristallisiert wurde, unter denen das Zwischenprodukt erhalten wird, fiel reines Hexajodbutadien aus. Es war ferner möglich, daß das tiefgelbe, labile Produkt ein Monomeres, das weiße bei 100° schmelzende aber ein Dimeres darstellte. Dafür schien die Lage des Schmelzpunktes und vielleicht auch der Unterschied in der Farbe zu sprechen. Eine Molgewichtsbestimmung ergab jedoch einwandfrei, daß dem weißen Dijoddiacetylen vom Schmelzpunkt 100° die einfache Formel zukommt. Das tiefgelbe „aufgelockerte Dijoddiacetylen" kann nur gefaßt werden, wenn man nicht zu lange erhitzt. Es

zerfällt in festem Zustande in eine jodhaltige, dunkle Substanz und Hexajodbutadien. In Eisessig bildet es neben der auf Seite 17 erwähnten jodhaltigen, schwarzen Substanz an Löslichem nur nicht näher charakterisierbare, jodhaltige, nicht kristallisierbare Produkte, die in Lösung am Licht Hexajodbutadien bilden. Es soll nicht zu erwähnen vergessen werden, daß in den Eisessiglösungen nie freies Jod nachgewiesen werden konnte; die einzige Ausnahme bildet der Versuch, der auf Seite 17 erwähnt ist. Ueberschlägt man bei dem auf Seite 16—17 beschriebenen Versuch, bei dem Dijoddiacetylen 5 Stunden erhitzt wurde, die Jodmenge, die in den isolierten Reaktionsprodukten, der kohligen Substanz und dem Hexajodbutadien, enthalten sind, so ergibt sich:

5 g C_4J_2 mit 84,09% J enthaltend	4,2 g Jod
Davon sind zurückgewonnen:	
1,5 g C_4J_6 mit 94,5% J enthaltend	1,42 g „
1,9 g schwarze Substanz mit 76,08% J enthaltend	1,63 g „
	3,05 g Jod,

d. h. 73% des im Ausgangsmaterial enthaltenen Jods sind in den Endprodukten zu finden. Man könnte danach die Reaktion etwa wie folgt schematisieren:



Weitere Erkenntnis war aus den Versuchen in Eisessiglösung nicht zu gewinnen. Nun hatte sich gezeigt, daß Auflösungen von Dijoddiacetylen in Aether ziemlich lange haltbar waren. Es schien sich also eine Abhängigkeit der Zersetzung von Lösungsmittel anzudeuten, und es war vielleicht möglich, durch Aenderung des Lösungsmittels die Reaktion so zu leiten, daß ihr Verlauf klarer erkennbar wurde. Tatsächlich scheint sich eine Abhängigkeit zu ergeben, die mit der Natur des Lösungsmittels und nicht etwa nur mit den verschiedenen, durch die Siedepunkte der Lösungsmittel bedingten Temperaturunterschieden zusammenhängt. Ließ man gleich konzentrierte Lösungen des Dijoddiacetylens gleich lange sieden, so konnte es aus Aether quantitativ, aus Alkohol und Petroläther (Sdp. 40—60°) zu

85% bezw. 80% wiedergewonnen werden. In diesen Lösungsmitteln war auch keine Abscheidung dunkler Substanz zu bemerken. Dagegen traten in Benzol und Acetonitril, wenn auch anscheinend langsamer, Veränderungen ein, die den in Eisessig beobachteten zu gleichen schienen. Kochte man die Benzollösung so lange, bis die Abscheidung der kohligen Substanz beendet war, so hatte sich — vielleicht eine Folge der langen Versuchsdauer von 18 Stunden — neben teerigen Substanzen als einziges kristallines Produkt Hexajodbutadien in 40%iger Ausbeute gebildet. Der Jodgehalt der unlöslichen, kohligen Substanz war hier um einige Prozent geringer als bei den Versuchen in Eisessig (70,12% statt 76,08%). Betrachtet man die Tatsache, daß die Reaktion in Alkohol (Sdp. 78°), Acetonitril (Sdp. 80°) und Benzol (Sdp. 82°) so ganz verschieden verläuft, so ist mit einem gewissen Vorbehalt wohl zu schließen, daß der Einfluß der Temperatur gegenüber einer spezifischen Wirkung des einzelnen Lösungsmittels zurücktritt. Immerhin ist, wie der folgende Versuch zeigt, auch die Temperatur von Einfluß. Wurde Dijoddiacetylen in Aether, der ja nach allen früheren Versuchen die Disproportionierung eher zu hindern scheint, im Bombenrohr auf etwa 100° (Wasserbadkanone) erhitzt, also auf eine Temperatur, die dem Schmelzpunkt der festen Substanz entspricht, so konnte neben noch vorhandenem reinem Dijoddiacetylen auch Hexajodbutadien isoliert werden. Ein übersichtlicher Reaktionsverlauf ist also auch in anderen Lösungsmitteln als Eisessig nicht erkennbar. Es kann jedoch wohl gesagt werden, daß Aether, Petroläther und Alkohol eine Disproportionierung des Dijoddiacetylens weit weniger fördern, als Acetonitril, Benzol und Eisessig.

Von F. Straus und Kollek[34]) wird bereits kurz erwähnt, daß Dijoddiacetylen, in festem Zustand sich selbst überlassen, in ein dunkles, hochexplosives Produkt übergeht. Als Dijoddiacetylen, um dieser Erscheinung nachzugehen, im Dunkeln stehen gelassen wurde, ging es innerhalb 14 Tagen in ein schwarzbraunes, uneinheitliches, sehr explosives Produkt über; dieses bestand aus einem schwarzen Grundkörper, auf dem gelbe Kristallnadeln und Schüppchen aufsaßen. Es war in Aether teilweise löslich. Aus der tiefbraunen Aetherlösung kristallisierten nach Einengen und Versetzen mit Petroläther kleine, tiefgelbe Nadelbüschel vom Smp. 78—80°, die beim Eintauchen in ein 101° warmes Bad explodierten. Sie ähnelten den auf Seite 15 beschriebenen, bei den Eisessigversuchen erhaltenen Nadeln. Um zu prüfen, ob die Explosivität des Polymerisationsproduktes durch Superoxydbildung bedingt sei, blieb eine genau ab-

[34]) l. c.

gewogene Menge Dijoddiacetylen am zerstreuten Tageslicht — Licht begünstigt ja bekanntlich Superoxydbildung — stehen. Es gelang jedoch nicht, die eben beschriebene Form der Polymerisation, die auch von Kollek[35]) beobachtet worden ist, zu reproduzieren, sondern das Ergebnis war ein vollkommen anderes. Das Dijoddiacetylen ging unter völliger Erhaltung der Kristallgestalt in ein einheitlich aussehendes, schwarzes, metallisch glänzendes Produkt über, das noch wesentlich stärker explosive Eigenschaften zeigte und in Aether völlig unlöslich war, also an diesen nichts abgab. Es glich vollkommen den nachher zu beschreibenden Polymerisaten, die in Stickstoffatmosphäre hergestellt waren. Die Frage, ob Sauerstoff aufgenommen worden war, mußte sich durch eine etwaige Gewichtszunahme entscheiden lassen, da eine Abgabe von Jod während der Polymerisation nicht bemerkt worden war. Die Gewichtszunahme betrug aber nur 5‰. Schon für ein Atom Sauerstoff pro Molekül Dijoddiacetylen hätte sie 5% betragen müssen, bei Annahme von Superoxydbildung sogar 9%. Das Polymerisat hatte einen Jodgehalt von 83,26% gegenüber 84,09% des reinen Dijoddiacetylens. Daß das Licht bei dem zweiten Versuch die Aenderung des Reaktionsverlaufes bedingt hätte, ist nach den Ergebnissen der Versuche in Stickstoffatmosphäre unwahrscheinlich. Vielleicht könnte man die Ursache darin suchen, daß bei dem ersten orientierenden Versuch dem Dijoddiacetylen noch Spuren von Lösungsmitteln angehaftet haben, oder aber, daß der zweite Versuch, nicht wie der erste in einem Laboratoriumsraum, sondern in einem von Lösungsmitteldämpfen freien Raum vorgenommen wurde. Diese Vermutung erhält eine gewisse Stütze durch die Aehnlichkeit der beim ersten Versuch isolierten gelben Nadeln, mit denen, die bei den Versuchen in Eisessig erhalten worden sind.

Nach diesen Befunden war es so gut wie ausgeschlossen, daß das Endprodukt selbst nennenswerte Mengen Sauerstoff enthielt, und daß seine Eigenschaften auf dem Gehalt an sauerstoffhaltigen Beimengungen beruhen könnten. Immerhin war es denkbar, daß eine geringe primäre Bildung von Autoxydationsprodukten katalytisch den eigentlichen Polymerisationsvorgang in eine bestimmte Richtung gedrängt haben könnte. Das mußte sich entscheiden lassen, wenn man die Polymerisation sich in einer indifferenten Gasatmosphäre vollziehen ließ. Daher wurden zwei Proben Dijoddiacetylen unter Stickstoff einmal im Dunkeln, dann im zerstreuten Tageslicht sich selbst überlassen. Nach 10 Tagen war die Dunkelprobe, nach 14 Tagen die belichtete immetal-

[35]) Diss. Kollek, Breslau 1927 .

lisch glänzende, schwarze Nadeln übergegangen, deren Form sich nicht von der des reinen Dijoddiacetylens unterschied. Die Produkte unterschieden sich lediglich dadurch, daß die am Licht entstandenen noch explosiver waren, als die im Dunkeln gebildeten. Ließ man ein einzelnes kleines Kriställchen aus 1 bis 1,5 m Höhe auf den Boden fallen, so explodierte es mit lautem Knall unter Abscheidung einer violetten Jodwolke. Die Gesamtgewichtszunahme betrug hier 3‰. Beide Proben gaben an Aether praktisch nichts ab. Bei Schlag und besonders bei Berührung mit einem heißen Draht knallten sie wie ein Pistolenschuß. Ihr Jodgehalt war:

81,90% (im Dunkeln gewonnenes Produkt)
81,95% (am Licht gewonnenes Produkt),

lag also etwa 2% unter dem des reinen Dijoddiacetylens (84,09%). Als diese außerordentlich explosiven Gebilde mehrere Monate sich selbst überlassen blieben, machte sich eine starke Abnahme der Explosivität bemerkbar, die soweit ging, daß die im Dunkeln erhaltenen Produkte weder bei Schlag noch bei Berührung mit einem heißen Draht explodierten, sondern sich ruhig zersetzten, die am Licht erhaltenen bei der gleichen Behandlung gerade noch schwach verpufften. Ihr Jodgehalt hatte sich nicht geändert: 81,75% (Dunkelprobe) 82,06% (belichtete Probe). Auch jetzt gaben die Körper an Aether nichts merkliches ab; ebensowenig konnte auf sie eine Einwirkung von Brom-Chloroform oder ätherischer Jodlösung festgestellt werden.

Es bestätigt sich also, was schon F. Straus und Kollek[36]) vermuteten, daß Dijoddiacetylen durch Polymerisation in Produkte übergehen kann, die wesentlich explosiver sind als der monomolekulare Körper. Diese Erscheinung macht alte Präparate überaus gefährlich, besonders da aus dem geschilderten hervorgeht, daß der Grad der Explosivität sehr rasch wechseln kann. Schon Kollek erwähnt eine derartige Explosion, und auch ich selbst hatte schließlich unter einer solchen zu leiden, die Veranlassung war, diese Versuche einzustellen. Die Substanz explodierte in einem Glasgefäß, als eine Analysenprobe entnommen werden sollte, mit solcher Heftigkeit, daß eine 3 m entfernte Glasscheibe glatt durchschossen, und ich selbst nicht unbeträchtlich verletzt wurde.

Bei der Umwandlung des monomolekularen Dijoddiacetylens in das polymere Produkt tritt eine starke Farbigkeit auf. Das ist ein Anzeichen dafür, daß Bindungen auftreten, die relativ lose gebundene Elektronen enthalten[37]), bezw. daß

[36]) l. c.

[37]) A. Eucken, Grundriss der physikalischen Chemie, 1924, S. 470.

„die ganze Molekel chemisch irgendwie aufgelockert" ist[38]). Es dürfte also nicht zu viel behauptet sein, wenn man hier von einer Deformation des Elektronenaufbaues spricht. Während in den Kristallen der monomolekularen Verbindung die einzelnen Molekel durch normale Gitterkräfte zusammengehalten sind, dürften sie sich in den Kristallen der unlöslichen Modifikation eben infolge der Deformation des Elektronenaufbaues zu größeren Komplexen zusammenlagern. Daß dabei die äußere Kristallform des monomolekularen Produktes erhalten bleibt, ist äußerst interessant. Es dürfte sich hier um eine Art Pseudomorphose handeln. Die außerordentliche Zunahme der Labilität ohne Einwirkung von außen und ihre gleichfalls spontane Abnahme würde sich dann zwanglos so erklären lassen, daß bei den innerkristallinen Umwandlungen der Ausgleich der Gitterkräfte über eine Lage besonders hoher Spannung führt, die dann, wenn es nicht vorher zur explosiven Zersetzung kommt, in eine stabilere ausgeglichenere Lage übergeht[39]). Wodurch in dem dunklen Produkt die Explosion ausgelöst wird, ob durch die Labilität des locker gebundenen Jods, das in J_2 überzugehen bestrebt ist, oder durch die Neigung der bereits deformierten C_4-Kette, sich zum elementaren Kohlenstoff zu ordnen, ist natürlich nicht zu sagen. Das indifferente Verhalten des Polymerisates gegen Bromchloroform und Jodlösung könnte durch Uebertragung der Anschauungen erklärt werden, die Staudinger[40]) für seine „Makromoleküle" entwickelt hat. Danach würde der überwiegende Teil der Restvalenzen, die mit Brom oder Jod reagieren könnten, im Molekül maskiert liegen und nur die wenigen, die am Rande des „Kohlenstoffkettenbündels" liegen, wären imstande, sich zu betätigen. Diese Reaktion würde sich nicht bemerkbar machen.

Man hätte daran denken können, das monomolekulare Dijoddiacetylen und das Polymerisat in verschiedenen Stadien der Röntgenanalyse zu unterwerfen. Diese Methode hätte über die Anordnung der Atome im Kristallgitter eindeutig Aufschluß erteilt. Das war auch beabsichtigt, bis die erwähnte, schwere Explosion und die damit bewiesene Unzuverlässigkeit der Präparate davon abzusehen zwang.

---

[38]) ebenda, S. 471.

[39]) Es sei ausdrücklich betont, daß diese Aenderung der Labilität nichts mit dem Gesamtenergieinhalt der Substanz zu tun hat. Man kann an ähnliche Verhältnisse bei den Sprengstoffen erinnern. Hier ist beim Knallquecksilber bekanntlich die Brisanz (Labilität) bei weitem größer als beim Schwarzpulver, während dieses die größere Verbrennungswärme hat.

[40]) B. 59, 3019 (1926).

3. Einige Versuche über das Verhalten der Jodatome im Dijoddiacetylen.

Da es bei den eben beschriebenen Zerfallserscheinungen des Dijoddiacetylens stets zu einer Abspaltung von Jod kommt, schien es wünschenswert, die Haftfestigkeit des Jods im monomolekularen Dijoddiacetylen einigen Prüfungen zu unterziehen. Die Reaktionsfähigkeit des Halogens am dreifach gebundenen Kohlenstoff ist nach den Angaben, die in der Literatur zu finden sind, gering. Es sei nur an die Arbeiten von Nef[41]) erinnert, der z. B. durch Einwirkung von Natriumäthylat lediglich Anlagerung an die Lückenbindung, nie aber Austausch des Halogens gegen den Aethoxyrest unter Erhaltung der dreifachen Bindung erreichen konnte. Kommt es zu einer Abspaltung von Halogen, wie z. B. beim Bromphenylacetylen[42]), so erst nach vorheriger Anlagerung von Molekülen HX an die dreifache Bindung, sodaß von einer Reaktion des Halogens am Acetylen-Kohlenstoff nicht gesprochen werden kann. Oder aber es bildet sich, wie besonders Grignard und Perrichon[43]) für alkylsubstituierte Halogenacetylene zeigen konnten, der zugehörige Kohlenwasserstoff.[44]) Nie aber läßt sich eine Reaktion nach dem Schema:

(14) $$R-C\equiv C-Hlg \rightarrow RO-C\equiv C-R$$

verwirklichen.

Ihr steht nach Grignard „une très grande résistance des hydrocarbures 1-halogénés a la saponification“[45]) entgegen.

Umsomehr mußte es verwundern, daß Grignard und Perrichon[45]) durch die Reaktion

(15) $$R-C\equiv C-MgBr + JC\equiv C-R = R-C-C-C-C-R + MgJBr$$

[41]) Ann. 298, 332 (1897).
Ann. 308, 314 (1899).

[42]) Ann. 308, 314 (1899).

[43]) Zur Erklärung dieses etwas undurchsichtigen Vorgangs nehmen die Verfasser eine Anlagerung von Alkohol an die dreifache Bindung oder an das Halogenatom und nachherige Abspaltung von HlgOR an.

[44]) 1. c.

[45]) 1. c.

einen glatten Austausch des Halogens gegen den Rest eines zweiten Acetylens erreichten. Ueberträgt man diese Reaktion auf das Dijoddiacetylen:

$$(16)\quad \begin{matrix} 2C_6H_5{-}C{\equiv}C{-}MgBr + J{-}C{-}C{-}C{\equiv}C{-}J = \\ C_6H_5{-}C{\equiv}C\ \ C{-}C\ \ C{-}C{-}C{-}\ C{-}C_6H_5 + 2MgJBr \end{matrix}$$

so bot sie die Aussicht, das sicherlich im Hinblick auf die Beständigkeit der konjugierten Kette von 4 dreifachen Bindungen sehr interessante Diphenyltetracetylen zu erhalten. Es lohnte daher auch von diesem synthetischen Gesichtspunkte aus, sie zu versuchen. Jedoch ergab sich kein Anzeichen dafür, daß sie geglückt wäre. Das angewandte Phenylacetylen konnte zu 69% wiedergewonnen werden.

Nun erschien nach Abschluß dieser Arbeit eine Veröffentlichung von Grignard[46]), nach der es ihm gelungen ist, das Monophenyltriacetylen nach folgendem Verfahren zu erhalten:

$$(17)\quad \begin{matrix} H_5C_6{-}C{-}C{-}MgBr + J{-}C{-}C{-}C{-}CH = \\ H_5C_6{-}C{\equiv}C{-}C{\equiv}C{-}C{\equiv}CH + MgJBr\,. \end{matrix}$$

Obgleich die Grignard'sche Arbeitsweise, so weit das aus der kurzen Veröffentlichung hervorging, die gleiche war, wie die von mir angewandte, wurde trotzdem der Versuch zur Gewinnung des Diphenyltetracetylens unter allen Vorsichtsmaßregeln (Arbeiten im Dunkeln, Vermeidung hoher Temperaturen) wiederholt. Der einzige Erfolg war, daß diesmal 81,5% des angewandten Phenylacetylens zurückgewonnen wurden.

Im übrigen gelang es mir auch nicht, Dijodacetylen mit Phenylacetylenmagnesiumbromid in Reaktion zu bringen was zum Diphenyltriacetylen hätte führen müssen:

$$(18)\quad \begin{matrix} 2H_5C_6{-}C{\equiv}C{-}MgBr + J{-}C{\equiv}CJ = \\ H_5C_6{-}C{-}C{-}C{-}C{\equiv}C{-}C_6H_5 + MgJBr \end{matrix}$$

Vielleicht kommt hier eine größere Reaktionsfähigkeit einseitig mit Jod substituierter Acetylenketten zum Ausdruck, die in der geringen Beständigkeit von Monojodacetylen gegenüber Dijodacetylen eine gewisse Parallele hätte.

Merkwürdigerweise reagierte Dijodacetylen aber mit Phenylmagnesiumbromid, wenn auch in ganz unerwarteter Weise. Der Umsatz verläuft zu 78% nach der Gleichung:

---

[46]) C. r. 188, 357 (1929).

(19) $$J-C\equiv C-J + 2H_5C_6MgBr = 2C_6H_5J + BrMg\ C\equiv C-MgBr.$$

Das Jodbenzol wurde als Phenyljodidchlorid nachgewiesen.

Die Reaktionsfähigkeit des Jods im Dijoddiacetylen wurde dann weiter noch daran studiert, ob ein Umsatz mit Magnesium zu der Dimagnesiumverbindung des Diacetylens zu erreichen wäre:

(20) $$2Mg + J-C\equiv C-C\equiv C-J = JMg-C\equiv C-C\equiv C-MgJ\ .$$

Grignard und Perrichon[47]) berichten, daß die Reaktion mit Jodacetylenen vom Typus R-C≡C-J glatt gelingt. In seiner neuesten Veröffentlichung teilt Grignard[48]) mit, daß er die Magnesiumverbindung des Monojoddiacetylens „auf die gewöhnliche Weise" erhalten habe. Im Gegensatz dazu war es nicht möglich, das Dijoddiacetylen mit Magnesium in Reaktion zu bringen. Die Magnesiumspäne wurden nach einstündigem Kochen, obwohl sie vorher 10 Minuten mit etwas ätherischer Jodlösung aktiviert worden waren, quantitativ zurückgewonnen, desgleichen das Dijoddiacetylen zu 90%. Es scheint also auch hier wieder, daß die Bindungsverhältnisse in den Dijodacetylenen und Dijoddiacetylenen andere sind, als bei den von Grignard untersuchten Körpern.

[47]) l. c.
[48]) C. r. 188, 357 (1929).

4. Ueber das Verhalten von Dibromdiacetylen gegen Sauerstoff.

Um noch auf einem ganz anderen Gebiet Dihalogenacetylene mit den entsprechenden Diacetylenderivaten vergleichen zu können, sind einige Versuche über das Verhalten des Dibromdiacetylens gegen Sauerstoff angestellt worden, nachdem Kollek[49]), der das Bromid zuerst dargestellt hat, schon auf seine leichte Autoxydierbarkeit hinweist. Die günstigen Ergebnisse, die Lawrie[50]) beim Studium der Autoxydation von Dijodacetylen durch Verwendung von absolutem Aethylalkohol als Lösungsmittel erhalten hatte, veranlaßten zu ähnlichem Vorgehen. Jedoch zeigte das Dibromdiacetylen in Aethylalkohol, wie auch in absolutem Aether und auch in Petroläther eine überraschend geringe Empfindlichkeit gegen Sauerstoff. Es wurde in einem Falle 49 Stunden oxydiert, wobei es mit einem großen Ueberschuß an Sauerstoff in Berührung kam, ohne daß auch nur eine einigermaßen beträchtliche Menge des Dibromdiacetylens verändert war. Ließ man den Sauerstoff auf die feste Substanz wirken, so ging die Oxydation rascher vor sich; bei den geringen Mengen, die zu den Versuchen angewendet wurden, wurden Explosionen nicht beobachtet. Nun wäre eine verringerte Oxydationsgeschwindigkeit des Dibromdiacetylens gegenüber dem Dibromacetylen durchaus zu verstehen gewesen, da ja auch in ungelöstem Zustande das Dibromacetylen sich bei weitem energischer oxydiert. Man könnte daran denken, daß die konjugierte Kette irgendwie einen anderen Valenzausgleich ermöglicht. Zur Sicherung waren aber die Lawrie'schen Versuche wenig stens qualitativ nachzuprüfen. Zu diesem Zwecke mußte reines, trockenes Dibromacetylen hergestellt werden; da die Substanz mit Aether außerordentlich flüchtig ist, war die Darstellung so zu gestalten, daß sich die Verwendung von Aether erübrigte. Das ließ sich mit der im Versuchsteil beschriebenen Apparatur, die natürlich ganz allgemein für derartige Darstellungen verwendbar ist erreichen. Es zeigte sich nun, daß reinstes Dibromacetylen in wasserfreien Lösungsmitteln sich nur außerordentlich langsam oxydiert. Trotzdem eine gegenüber Lawrie's Anordnung günstigere Apparatur verwendet

[49]) Diss. Kollek, Breslau 1929.
[50]) Am. chem. J. 36, 489 (1906).

wurde, die eine innigere Berührung des Gases mit der Flüssigkeit gewährleistete, war nach 8 Stunden nur eine ganz geringe Einwirkung zu bemerken. Das von Lawrie beschriebene Rauchen hörte nach den ersten Gasblasen auf, und nach der angegebenen Zeit war der größte Teil des Dibromacetylens noch unoxydiert. Wurde jedoch der Alkohol mit Wasser verdünnt, bis das Dibromacetylen gerade noch gelöst blieb, so war die Oxydation unter heftigem Rauchen in $2^1/_2$ Stunden beendet. Von einer quantitativen Untersuchung der Autoxydation des Dibromdiacetylens in wässrigem Medium oder in festem Zustande wurde Abstand genommen, weil im letzteren Falle auch Polymerisation auftritt, und bei größeren Mengen auch Explosionen beobachtet worden sind[51]), im ersteren Falle eine sekundäre Veränderung der Oxydationsprodukte durch das Wasser zu erwarten war.

Auch die Angabe Lawrie's, wonach reines Dibromacetylen bei gewöhnlichem Druck ohne Zersetzung destillierbar ist, bestätigt sich nicht. Als es im Stickstoffstrom destilliert werden sollte, ereignete sich bei einer Heizbadtemperatur von 65°, also 11° unter dem von Lemoult[52]) angegebenen Siedepunkt von 76° eine ungemein heftige Explosion. Bei einem anderen Versuch siedete das Dibromacetylen unter Wasser unter Zersetzung auf. Diese Befunde stimmen mit den Angaben Lemoult's überein. Der Schmelzpunkt des reinen Dibromacetylens wurde zu -25° bis -23° bestimmt.

Mißt man die mit den Dihalogendiacetylenen gemachten Erfahrungen nun an den Beobachtungen, die als Ergebnis des 1. Abschnittes dieser Arbeit dort zusammengefaßt wurden, so fällt auf, daß die Stabilität des Moleküls groß ist, wenn positive Reste, wie Alkyl oder Aryl, als Substituenten fungieren. Die negativen Reste Carboxyl und Halogen führen zu einer starken Instabilität des Moleküls. Die untersuchten Glykole würden in diesem Schema eine Mittelstellung einnehmen. Das Verhalten des 2,4-Hexadiin-1,6-diols (5) wird ganz durch den negativen Charakter der Oxymethylgruppe bestimmt, während bei den Homologen dieser Einfluß durch die Verlängerung der Kohlenstoffkette im Substituenten mehr und mehr kompensiert wird.

Innerhalb der homologen Reihe

J–C≡C–C≡C–J,
Br–C≡C–C≡C–Br,
Cl–C≡C–C≡C–Cl

---

[51]) Diss. Kollek, Breslau 1927.

[52]) C. r. 136, 1333 (1903).
C. r. 137, 65 (1904).
Bull. (3) 33, 194 (1905).

wird das Molekül mit der Zunahme des negativen Charakters des Substituenten deutlich unbeständiger. Nach den heutigen Anschauungen über die Art der chemischen Bindung[53]) läßt sich der Tatbestand vielleicht folgendermaßen deuten: Das dreifach gebundene Kohlenstoffatom hat negativen Charakter, d. h. es hat die Tendenz Elektronen zu sich herüberzuziehen. Geht es nun mit einer positiven Gruppe eine Bindung ein, so kommt diese Gruppe seinem Bestreben entgegen, und es resultiert eine stabile Verbindung. Wird es dagegen mit einer negativen Gruppe verbunden, die gleich ihm bestrebt ist, Elektronen an sich zu ziehen, so ist die Stabilität des entstandenen Moleküls weitgehend gemindert.

---

[53]) Vgl. dazu: Vorträge auf der Münchener Bunsentagung 1928 Zeitschr. f. Elektrochem. 34, 421 ff. (1928), besonders die Vorträge von Hundt, Debye u. Fajans nebst Diskussion.

Experimenteller Teil.

I.
Ueber die Darstellung einiger neuer Abkömmlinge des Diacetylens.

A. Umsetzungen mit der Diacetylendimagnesiumverbindung.

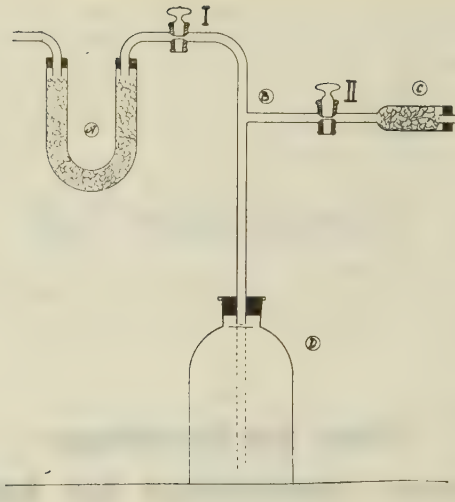
1. Darstellung des Diacetylens.

Das zu den folgenden Versuchen verwendete Diacetylen wurde nach dem von F. Straus und Kollek[54]) beschriebenen Verfahren dargestellt. Lediglich die Oxydation des Acetylenkupfers wurde dahin geändert, daß das Kupferchlorid in 300 ccm Wasser gelöst zum Acetylenkupfer gegeben wurde, weil bei der Oxydation in Gegenwart von möglichst wenig Wasser mehrmals schwarze, humoide Produkte entstanden waren, die bei der Zersetzung kein Gas gaben. Während der Oxydation wurde kräftig gerührt, was ein sehr gleichmäßiges Produkt und Vermeidung der von F. Straus und Kollek erwähnten Klumpenbildung zur Folge hatte. Die Ausbeute an Rohgas betrug zwischen 1600 und 2000 ccm.

2. Herstellung des Diacetylendimagnesiumbromids. (2).

Zur Herstellung von Diacetylendimagnesiumbromid wurde in Aether gelöstes Diacetylen auf eine Aethylmagnesiumbromidlösung wirken gelassen. Die Lösung des Diacetylens wurde mit dem in Skizze 1 gezeichneten einfachen Apparat bewerkstelligt.

[54]) l. c.



Skizze 1.

In einer ca. 250 ccm fassenden Flasche wurden 100—130 ccm Aether abs. eingekühlt, die Flasche mit einem einfach durchbohrten Gummistopfen verschlossen, durch den das in Skizze 1 gezeichnete T-Stück geführt war. Nun wurde der Gasometer an das mit Chlorcalcium gefüllte U-Rohr angeschlossen, Hahn II geöffnet, und während das T-Stück nicht in den Aether eintauchte, so stark wie möglich evakuiert. Dann wurde Hahn II geschlossen, das T-Stück so weit in die Flasche hineingeschoben, daß sein unteres Ende mehrere Zentimeter in dem Aether eintauchte und durch Oeffnen von Hahn I das Gas in die Flasche einströmen gelassen. Die Lösung wurde durch Schütteln beschleunigt.

Die Lösung von 1800 ccm Diacetylen in 100—130 ccm Aether läßt man zu einer aus 4,3 g Magnesium und 19 g Bromaethyl in 50 ccm Aether bereiteten Grignard-Lösung ziemlich rasch zufließen. Es beginnt sofort eine Gasentwicklung, die rasch sehr lebhaft wird. Sobald sie sich verlangsamt, wird erhitzt, bis sich kein Gas mehr entwickelt. Es scheidet sich nach und nach das Diacetylendimagnesiumbromid als in der Hitze syrupöse, beim Abkühlen fester werdende Masse ab. Im ganzen entwickelten sich 3,42 l Aethan (statt 3,6 l). Das entwickelte Gas gab nur eine schwache Ilosvayreaktion, enthielt also nur wenig Diacetylen. (In einem anderen Falle entwickelten sich aus 1800 ccm Diacetylen 3,53 l Aethan). Eine so bereitete Lösung wurde zu folgenden Reaktionen verwendet.

3. Diacetylendicarbonsäure. (3)

Zu diesem Versuche wurde die Dimagnesiumverbindung des Diacetylens aus 1400 ccm Diacetylen und einer Aethylmagnesiumbromidlösung aus 3,0 g Magnesium, 13,4 g Bromäthyl und 50 ccm Aether in einem großen, weiten Reagenzrohr, das 400 ccm faßte, hergestellt. Das Rohr trug einen Stopfen mit einem Bromierungsaufsatz. Durch diesen war ein Gaseinleitungsrohr mit gefritteter Glasplatte (von Schott und Gen.) gesteckt. Das schräge Ende trug den Kühler mit dem Tropftrichter. Schon während der Herstellung des Diacetylendimagnesiumbromids wurde ein sorgfältig getrockneter Stickstoffstrom durch die Lösung geleitet, damit sich die Poren des Gaseinleitungsrohres nicht durch die ausfallende zähe Magnesiumverbindung verstopften. Dann wurde im Dunkeln 3 Tage lang ein sorgfältig getrockneter Kohlendioxydstrom durchgeleitet. Der Boden und die Wand des Reagenzglases bedeckten sich währenddessen mit schwarzen, amorphen Abscheidungen. Es wurde mit Eis und etwas verdünnter Schwefelsäure zersetzt und nach Sättigen der wässrigen Lösung mit Natriumsulfat ausgeäthert. Die ätherische Lösung wurde mit Calciumchlorid getrocknet und mit alkoholischem Ammoniak gefällt. Das so erhaltene Ammonsalz lieferte bei der Zersetzung nach F. Straus und Voß[55]) die freie Säure. 0,45 g (5% d. Th.).

4. 3,5-Oktadiin-2,7-diol. (6)

8 g Acetaldehyd (2 Mol + 20%) läßt man, in ca. 25 ccm Aether gelöst, zu der Lösung des Diacetylendimagnesiumbromids zulaufen. Es bildet sich eine geringfügige Trübung und eine mäßig heftige Reaktion tritt ein. Nach $1^1/_2$-stündigem Kochen schied sich die Magnesiumverbindung des 3,5-Oktadiin-2,7-diols (6) in merkwürdigen, blasigen Gebilden ab. Es wurde mit Eiswasser und verdünnter Schwefelsäure zersetzt, mit Natriumsulfat getrocknet und der Aether abdestilliert. Er gab mit Ilosvaylösung eine ziemlich starke braune Fällung, war also diacetylenhaltig. Der Rückstand, 10,3 g, wurde der Destillation im Hochvakuum unterworfen. Zwischen 94° und 136° destillierten bei 0,3 mm Druck 4,4 g eines farblosen Oeles. Da bei dieser Temperatur Zersetzung eintrat, wurde abgebrochen. Im Kolben hinterblieben 4,1 g eines dunkelbraunen Teeres. Aus dem Destillat schieden sich weiße Kristalle ab. Ohne Rücksicht darauf wurde das Gemisch analysiert:

---

[55]) Diss. Voss. Breslau 1925.

0,2697 g Subst. :	0,6817 g CO_2,	0,2111 g H_2O.
$C_8H_{10}O_2$	Ber. : 69,52 % C,	7,30 % H.
	Gef. : 62,68 % C,	7,96 % H.

Die Kristalle wurden aus dem Oel mit einem Spatel herausgenommen, auf Ton abgepreßt. Es waren 0,15 g. Sie wurden zweimal aus Benzol umkristallisiert und schmolzen dann bei 108—109°.

4,5 mg Subst. :	11,41 mg CO_2,	2,93 mg H_2O.
$C_8H_{10}O_2$:	Ber. : 69,52 % C,	7,30 % H.
	Gef. : 69,15 % C,	7,29 % H.

Bei mehrtägigem Stehen am Tageslicht gingen sie in ein violettes, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, wie Aether und Benzol, auch in der Wärme unlösliches Produkt über. — Das von den Kristallen befreite Oel wurde nach den Angaben von Lespieau[56]) in Schwefelkohlenstoff in der Wärme gelöst, um das Isomere vom Smp. 68° zu erhalten. Bei mehreren Kristallisationsversuchen wurden jedoch stets Gemische erhalten, die z. Teil ölig erstarrt waren und bei 86°, 92° und 98° nach langem Sintern schmolzen.

5. 2,7-Dimethyl-3,5-oktadiin-2,7-diol. (7)

Zur Lösung der Magnesiumverbindung läßt man 18 g Aceton in 50 ccm Aether zufließen. Nach $^3/_4$stündigem Kochen scheidet sich die Magnesiumverbindung des 2,7-Dimethyl-3,5-oktadiin-2,7-diols aus. Die Aufarbeitung erfolgte genau wie beim voranstehenden Versuch. Nach Verjagen des Aethers kristallisierte das Glykol spontan. Das Rohprodukt schmolz bei 129°. 10,2 g (69% d. Th.) aus Benzol umkristallisiert: Kleine, verfilzte Nädelchen vom Smp. 129—130°.

0,1210 g Subst. :	0,3210 g CO_2,	0,0901 g H_2O.
$C_{10}H_{14}O_2$:	Ber. : C 72,22 %,	H 8,49 %.
	Gef. C 72,35 %,	H 8,33 %.

6. 2,7-Diphenyl-3,5-oktadiin-2,7-diol. (8)

Zu einer Grignard-Lösung aus 2,6 g Magnesium, 16,3 g Bromäthyl und 50 g Aether wurden 2 l (knapp) Diacetylen in 300 ccm Aether zulaufen gelassen. Es entwickelten sich 1,9 l Aethan (statt 2 l knapp). Es ist zu beachten, daß hier versucht wurde, die Monomagnesiumverbindung des

[56]) Ann. d. chim. (8) 27, 176 (1912).

Diacetylens zu erhalten. Die angegebenen Ausbeuten würden sich entsprechend erhöhen, wenn man von vornherein die Ansätze so wählen würde, wie sie für die quantitative Bildung der Dimagnesiumverbindung notwendig wären. Nach Zusatz von 12 g Acetophenon in 50 ccm Aether wurde $^3/_4$ Stunden gekocht. Die Aufarbeitung erfolgte genau wie beim voranstehenden Versuch. Es hinterblieben 11,5 g eines grünen Oeles, aus dem in wenigen Tagen 4,6 g weiße Kristalle sich abschieden. Nach Umkristallisieren aus Aether-Petroläther (Sdp. 40—60°) schmolzen sie unscharf zwischen

192—193°.

0,1268 g Subst. : 0,3812 g CO_2, 0,0715 g H_2O.
$C_{20}H_{18}O_2$: Ber. C 82,72 %, H 6,20 %.
Gef. C 81,99 %, H 6,31 %.

Aus Methylalkohol umkristallisiert waren zwei Kristallformen zu erkennen. Prismen, die mit der Lupe ausgesucht bei 195° scharf schmolzen, und Nadeln, die bei 142-143° schmolzen; durch Verwendung von mehr Methylalkohol ließ sich die Kristallisation so leiten, daß nur die Prismen auskristallisierten. Smp. 195°.

0,1262 g Subst. : 0,3835 g CO_2, 0,0730 g H_2O.
$C_{20}H_{18}O_2$: Ber. C 82,72 %, H 6,20 %.
Gef. C 82,88 %, H 6,47 %

0,00434 g Subst. (nach Rast) in 0,2767 g Campher:
$\triangle = 2{,}2°$ Ber. M = 290,14
Gef. M = 291,6.

Die Kristalle sind also Derivate des Diacetylendimagnesiumbromids und zwar 2,7-Diphenyl-3,5-oktadiin-2,7-diol. Aus den Mutterlaugen konnten in geringer Menge die vorhin erwähnten Nadeln erhalten werden, die aus Benzol umkristallisiert bei 142—143° schmolzen.

Das von den Kristallen abfiltrierte Oel (6,6 g) zersetzte sich bei der Destillation im Wasserstrahlvakuum.

7. Versuch zur Darstellung des 2,4-Hexadiin-1,6-diols. (5)

Eine Lösung von Formaldehyd in Aether wurde durch Eindestillieren von 7,6 g Trioxymethylen (4 Mol) in etwa 100 ccm Aether hergestellt und zur Lösung des Diacetylendimagnesiumbromids (aus 1,4 l Diacetylen) im Dunkeln zulaufen gelassen. Es bildet sich ein Niederschlag, der zuerst weiß war, dann braun wurde. Nach 2tägigem Stehen im Dunkeln bei Zimmertemperatur wurde ohne zu erhitzen

aufgearbeitet. Nach Zersetzen mit Eiswasser und verdünnter Schwefelsäure wurde vom unlöslichen Niederschlage abfiltriert und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Abpumpen des Aethers hinterblieben 1,2 g eines zähen, braunen Teeres, der nicht kristallisierte. Der Niederschlag roch stark nach Formaldehyd. Er sublimierte beim Erhitzen, scheint also zum größten Teil aus Trioxymethylen zu bestehen.

B. Versuche zur Darstellung von Diacetylencarbonsäureestern.

1. Aus Propiolsäureester. (10)

Eine Lösung von 5 g Propiolsäureäthylester in 50 ccm Aethylalkohol wurde zu einer aus 12 g Kupfersulfat, 36 g Hydroxylaminsulfat, 48 ccm 20%igen Ammoniaks und 480 ccm Wasser hergestellten Lösung unter kräftigem Schütteln zugegeben. Die Lösung blieb einige Augenblicke klar und färbte sich tief braunrot. Dann fiel ein organgefarbener, amorpher Niederschlag, der abzentrifugiert und in der Zentrifuge 3mal mit Eiswasser gewaschen wurde. Er wurde mit 24 g Kupferchlorid in 30 ccm Wasser oxydiert, 2 Stunden bei Zimmertemperatur und dann $2^1/_2$ Stunden bei 45°. Von den gebildeten Niederschlägen (Cu_2Cl_2, Cu_2O) wurde abfiltriert und Lösung wie auch Niederschlag ausgeäthert. Der Aether wurde mit eiskalter Bicarbonatlösung und Eiswasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck abdestilliert. Das verbleibende braune, halogenhaltige Oel (Beilsteinprobe positiv) wurde der Destillation im Vakuum bei 0,36 mm Druck unterworfen. Zwischen 145 und 147° destillierte ein farblose Flüssigkeit, jedoch setzte während der Destillation eine so starke Zersetzung ein, daß der Druck auf 2,1 mm stieg; daraufhin wurde abgebrochen. Es waren 1,3 g einer farblosen, halogenhaltigen Flüssigkeit übergegangen; der Rückstand, 2,2 g, enthielt 0,4 g ätherlösliche und 1,8 g ätherunlösliche Bestandteile. Die Destillate zweier gleich durchgeführter Versuche (Nr. 6 und 7 in Tabelle 1) wurden vereinigt und noch einmal destilliert. Dabei gingen bei 0,78 mm Druck zwischen 138 und 145° 1,4 g eines schwach gelbbraunen Oeles über; dieses wurde analysiert.

0,1262 g Subst. : 0,0400 g AgCl. Gef. Cl 7,84 %.

Die Bedingungen wurden sowohl hinsichtlich der Oxydationstemperatur als auch hinsichtlich der Oxydationszeit variiert, ohne daß eine wesentliche Aenderung der Ergebnisse eingetreten. Auch hatte es keinen Einfluß auf

den Ausfall des Versuches, wenn die Kupferverbindung nicht aus Ilosvaylösung, sondern aus einer Auflösung von Kupferchlorür in gesättigter Kochsalzlösung unter Zusatz von Ammoniak (1 Mol auf 1 Mol Ester) ausgefällt, und ohne zu zentrifugieren mit Kupferchlorid versetzt wurde. Die Ausbeute erhöhte sich zwar, jedoch zersetzte sich das Oel bei der Destillation. Ebensowenig konnte der Methylester der Diacetylendicarbonsäure auf die beschriebene Weise erhalten werden. Tabelle 1 enthält die Resultate.

Bemerkungen zu Versuch 10.

Die Verbindung zersetzte sich beim Abdampfen des Aethers auf dem Wasserbade, als auf ca. 30ccm eingedampft war. Es hinterblieb eine voluminöse, schwarze Kohle, die eine positive Beilsteinreaktion gab.

Tabelle 1.

Nr.	g Propiols.-äthylester	gefällt aus	oxydiert Std.	oxydiert bei Grad	g Roh-ausb.	zersetzt bei	g Destillat	Beilstein
1	1	Ilosvay.	27	0	0,4	—	—	+
2	1	„	23,5	Z.T.	0,4	—	—	+
3	1	„	$5^1/_4$	32	0,6	—	—	+
4	2,4	„	46	Z.T.	0,7	138°	0,1	+
5	2,4	„	11	30	1,5			+
6	5	„	4,5	45	3,9	147°	1,3	+
7	5	„	3,5	48	3,5	150°	1,4	+
8	3	„	15	Z.T.	0,3	—	—	+
9	5 Methylester	NaCl	$^1/_{12}$	Z.T.	4,7	87°	0,2	—
10	5	„	$^1/_{12}$	Z.T.	—	—	—	+
11	5	„	$^1/_{12}$	Z.T.	2,3	?	0,1	+

2. Aus Diacetylendicarbonsäure und ihren Salzen.

Zur Darstellung von Diacetylendicarbonsäure (3) wurde nach der von F. Straus und Voß[57]) beschriebenen Methode verfahren. Die Angaben über die Beständigkeit der Säure konnten bestätigt werden. Es ist jedoch hinzuzufügen, daß die Säure in ätherischer Lösung im Dunkeln bis 3 Wochen aufbewahrt wurde, ohne daß eine Polymerisation eintrat.

[57]) Diss. Voss, Breslau 1925.

Das Silbersalz wurde auf folgende Weise hergestellt: 0,8 g diacetylendicarbonsaures Ammonium, wie es zur Darstellung der freien Säure verwendet wird, in 100 ccm destilliertem Wasser wurden mit 1,6 g Silbernitrat in 50 ccm dest. Wasser versetzt. Es fiel ein weißer, kristallinischer Niederschlag, der abzentrifugiert und zweimal mit Alkohol, zweimal mit Aether gewaschen wurde. Dabei verfärbte er sich schwach gelb. 1,3 g (statt 1,6 g ber.). In anderen Fällen wurde aus dem Ammonsalz die freie Säure bereitet, aus dieser das Natriumsalz hergestellt. Aus der wässrigen Lösung des Natriumsalzes wurde in analoger Weise das Silbersalz erhalten. Beim Reiben mit einem Glasstab oder beim Schlagen mit dem Hammer verhielt es sich ruhig; beim trockenen Erhitzen explodierte es mit lebhaftem Knall unter Feuererscheinung und Hinterlassen eines schwarzen, voluminösen Rückstandes. Beim Uebergießen mit heißem Wasser setzte sofort eine kontinuierliche Gasentwicklung ein.

Zur Darstellung von Diacetylendicarbonsäureester (11) waren mehrere vergebliche Versuche angestellt worden, bei denen das Silbersalz mit einem Ueberschuß von Jodmethyl in wenig Aether stehen gelassen wurde. Es hinterblieb stets nur eine geringe Menge braunen Oeles. Zur Erklärung dieses Mißerfolges wurden 1,8 g diacetylendicarbonsaures Silber in einem kleinen Kölbchen mit 3 g Jodmethyl (4 Mol) in 15 ccm abs. Aether übergossen. Das Kölbchen war mit einem doppelt durchbohrten Stopfen verschlossen, durch Chlorcalciumröhrchen gegen Feuchtigkeit geschützt und stand mit einer Wasserstoffbombe, ferner mit zwei kleinen Waschfläschchen in Verbindung, die mit Bariumhydroxydlösung bezw. Ilosvaylösung beschickt waren. Der Wasserstoff war sorgfältig getrocknet. Die Apparatur wurde nun mit Wasserstoff gefüllt und verschlossen. Nach einigen Stunden wurde ein langsamer Gasstrom durchgeleitet; sofort fiel ein beträchtlicher Niederschlag von Bariumcarbonat und wenig später in der Ilosvaylösung eine starke braune Fällung; sie enthielt 0,1 g eines stechend riechenden, braunen Oeles. Der Rückstand wurde mit Salpetersäure übergossen. Es hinterblieb ein amorpher, gelber, auch beim Kochen unlöslicher Rückstand, also AgJ.

Zur Herstellung des Natriumsalzes der Diacetylendicarbonsäure wurde die ätherische Lösung der Säure mit der berechneten Menge Natriumäthylat gefällt. Es fiel ein krsitallinischer Niederschlag, der nach Abzentrifugieren und Waschen mit Aether rein weiß war. Das Salz ist in Wasser spielend löslich. Beim trockenen Erhitzen zersetzt es sich unter Aufglühen zu einer schwarzen, voluminösen Masse.

Zur Darstellung des Esters wurden 1,5 g des Natriumsalzes in 50 ccm Wasser mit 5 ccm Dimethylsulfat 6 Stunden geschüttelt. Die Lösung färbte sich braun. Es wurde ausgeäthert und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Abpumpen des Aethers hinterblieb ein brauner, öliger Rückstand, 0,3 g, der mit Ilosvaylösung eine hellgelbe Fällung gab.

Aus der freien Säure zum Ester zu gelangen, wurde auf folgende Weise versucht: 0,5 g Diacetylendicarbonsäure in 20 ccm. abs. Aether wurden mit Diazomethan (aus 1 ccm Nitrosomethylurethan) versetzt. Sofort begann eine kontinuierliche Gasentwicklung. Nach 40 Stunden wurde der Aether abgepumpt. Dabei schied sich eine weiße, etwas klebrige Kristallmasse ab. Sie wurde mit Stickstoff geprüft; nach Stehen über Nacht hatte sich eine Abscheidung von Berliner Blau gebildet. Von einer weiteren Untersuchung der Kristalle wurde Abstand genommen.

II.
Versuche über den Verlauf der Polymerisation von Diacetylenderivaten.

A. Veränderungen des Diacetylens.

1. Polymerisation des flüssigen Kohlenwasserstoffs.

Hierzu wurde in der von F. Straus und Kollek[58]) beschriebenen Apparatur reines Diacetylen vom Dampfdruck 513,5 mm bei 0° hergestellt und je 2 ccm davon in der dort beschriebenen Weise in ein Quarz- und in ein Glasröhrchen kondensiert. Die zugeschmolzenen Röhrchen wurden einen Tag in Aceton-Kohlensäure gehalten, dann im Eisschrank stehen gelassen.

Tabelle 2.

Nach Tagen	Im Quarzrohr	Im Glasrohr
1	Aus Aceton-Kohlensäure herausgenommen. Weiße Kristalle, die zu wasserheller Flüssigkeit schmelzen.	desgleichen
2	Geringe bräunliche Abscheidung in Flocken.	Ganz geringe ebensolche Abscheidung.
3	Abscheidung stark vermehrt.	Abscheidung wenig vermehrt
4	Abscheidung durchs ganze Rohr, braune, geplatzte Häute.	Abscheidung nur in der Flüssigkeit.
5	Polymerisation weit stärker als im Glas.	Beginnender Ansatz von Flocken an der oberen Glaswand.
7	Flüssigk. u. Absch. braun gefärbt. Rohr vollkommen mit Häuten bedeckt.	Absch. fast durchs ganze Rohr.
22	Flüssigkeit fast vollkommen verschwunden.	Nur noch wenig Flüssigkeit.

Man hatte stets den Eindruck, daß die Polymerisation im Quarzröhrchen wesentlich schneller verlief.

[58]) l. c.

2. Verhalten in verschiedenen Lösungsmitteln.

In kleinen, circa 10 ccm fassenden Erlenmeyer-Kölbchen, wurden die angegebenen Mengen reinen trockenen Lösungsmittels durch Durchleiten des in einer Hempel-Bürette aufbewahrten und noch über Chlorcalcium getrockneten Gases gesättigt. Um Gasverluste zu vermeiden, dichtet man das Einleitungsrohr so weit wie möglich fest auf. Die Kölbchen blieben zwei Monate und 25 Tage gut verschlossen im Dunkeln stehen. Dann wurden sie geöffnet und die Lösungen geprüft. Die Prüfung gegen Ilosvaylösung bezw. ammoniakalische Silbernitratlösung wurde stets so vorgenommen, daß die Diacetylenlösung zu den Reagenzlösungen gegossen wurde. In allen Fällen wurde der Niederschlag mit einem, der aus frisch in den betreffenden Lösungsmitteln gelöstem Diacetylen erhalten war, verglichen. Tabelle 3 enthält die Resultate.

Tabelle 3.

Nr.	Lösungsmittel	ccm	ccm Gas	Farbe der Lösung	Ilosvay-Fällung	Ilosv.-Fällg. a. frischer Lsg.	Ammoniak. $AgNO_3$-Lsg.
1	Äther abs.	8	18,5	farbl. klar	Dunkelbr., b. Stehen schwarz	normal hellrot stichig	nicht geprüft
2	Alkohol abs.	7	8,5	farbl. klar	wenig rotstichig	rotstichiger sonst kein Unterschied	nicht geprüft
3	Petroläther 60—80°	6,5	4,5	farbl. klar	typ. lebh. rotbraun	kein Unterschied	nicht geprüft
4	Schwefelkohlenst	7,5	12,0	farbl. klar	Prüfung wegen Schwefelwirkung unmöglich.		
5	Chloroform	8	8,2	farbl. klar	typ. lebh. rotbraun	kein Unterschied	nicht geprüft
6	Benzol	6	4,0	farbl. klar	kommt langsam, auffallend wenig	in Farbe u. Aussehen kein Untersch.	nicht geprüft
7	Pyridin	2,5	3,5	braunschwarz, trübe	keine Fällg.	typische Fällung	keine Fällung
8	Aceton	8,5	14,5	farbl. klar	nicht zu prüfen		normale gelbe Fällung

Bemerkungen zu Tabelle 3.

Zu 1: Ueberschichtete man die Ilosvaylösung mit der ätherischen, so bildeten sich schwarzbraune Flitter, die wie Humussäure aussahen. Schüttelte man die ätherische Lösung mit Wasser, so reagierte diese stark sauer auf Lakmus, auf Kongo etwa so stark wie Ameisensäure. Mit wässrigem Ammoniak geschüttelt, trübte sich die Aetherlösung wie von Salzbildung. Gab man jetzt Ilosvaylösung zu, so bildete sich sofort ein häutiger, dunkelbrauner Niederschlag. Die aus einer frisch hergestellten Lösung von Diacetylen in Aether bereitete Ilosvayfällung dunkelte nur langsam nach.

Zu 2: Mit Wasser verdünnt, opalesziert die Lösung deutlich und reagiert sauer gegen Lakmus.

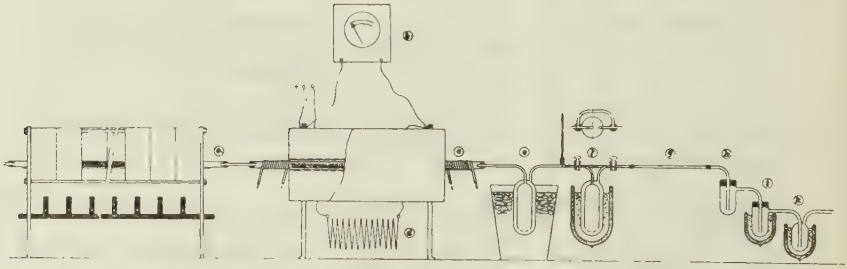
Zu 4: An der Glaswand scheinen kleine, braune Kriställchen zu sitzen.

Zu 5: Keine Spur Phosgengeruch.

Zu 7: Beim Verdünnen mit Wasser stark trüb.

3. Polymerisation in der Wärme.

Sie wurde in folgender Apparatur geprüft:



Skizze 2.

In ihr stellt a einen Verbrennungsofen dar, in dem das Glasrohr zur Befreiung des verwendeten Argons von Sauerstoff mit einer 40 cm langen reduzierten Kupferspirale beschickt war, c einen elektrischen Ofen, in dem ein Eisenrohr mit Calciumspänen auf 400° erhitzt wurde zur Entfernung des Stickstoffs aus dem Argon, e eine eisgekühlte Gasfalle zur Abkühlung des Argons, dessen Temperatur mit dem hinter e eingeschalteten Thermometer kontrolliert werden konnte. f ist das Gefäß, in dem sich das Diacetylen befand. Es bestand aus einer Gasfalle, die mittels zweier Dreiwegehähne so eingerichtet war, daß der Argonstrom sowohl durch sie geleitet werden konnte, als auch ohne

Unterbrechung des Versuches sie umgehen konnte. g ist das Quarzrohr, in dem die Hitzepolymerisation vor sich ging; h, i und k sind Gasfallen. h wurde bei Zimmertemperatur belassen, i auf minus 80° gekühlt und k in flüssige Luft getaucht. Vor dem Versuch wurde am Ampèremeter b die Stromstärke festgelegt, bei der ein in das Eisenrohr gestecktes Thermometer 400° zeigte. Mit Hilfe des Widerstandes d wurde die Stromstärke während des Versuches auf der gewünschten Ampèrezahl gehalten. Die Bleischlangen c, durch die während des Versuches kaltes Wasser strömte, schützten die Gummistopfen vor dem Anschmoren. Zu Beginn des Versuches wurde f von der Apparatur abgenommen, evakuiert und sorgfältig getrocknetes Diacetylen hineinkondensiert. Dann wurde es an die Apparatur angeschlossen und nun die ganze Apparatur mit Ausnahme von f, das geschlossen blieb, mit Argon gefüllt, was ohne große Verluste durch dreimaliges Evakuieren und Einlassen von Argon erreicht wurde. Als alle Luft verdrängt war, wurde ein langsamer Argonstrom (1 Blase pro Sek.) durch die Apparatur geschickt. Das Argon war mit Schwefelsäure und Chlorcalcium getrocknet worden. Das Quarzröhrchen wurde mit einem Bunsenbrenner mit breitem Aufsatz auf dunkle Rotglut erhitzt. Nun wurde die Stellung der Dreiwegehähne so einreguliert, daß der Argonstrom durch die Gasfalle, die auf —10° gehalten wurde, ging. Er belud sich dort mit Diacetylen. Sobald er in die erhitzte Zone kam, zersetzte sich das Diacetylen unter Feuererscheinung. Es schied sich im Quarzrohr, sowie in den Vorlagen eine schwarze, kohleartige Masse ab, die im Quarzrohr blättrig war, in den Vorlagen, wohin sie offenbar vom Gasstrom transportiert war, flockiges Aussehen hatte. Von einer Flüssigkeit war in keiner der Vorlagen etwas zu bemerken. Lediglich war in der auf —80° gekühlten etwas kristallisiertes, weißes, nicht verändertes Diacetylen vorhanden, das mit Ilosvaylösung identifiziert wurde.

B. Versuche mit Dijoddiacetylen.

1. Darstellung.

Die von Kollek[59]) gegebene Vorschrift wurde etwas abgeändert: Das Diacetylen wurde analog der auf S. 30 beschriebenen Weise mit dem in Skizze 1 beschriebenen einfachen Apparat, von dem die Chlorcalciumrohre natürlich entfernt waren, in ungefähr 450 ccm Wasser gelöst. Die Lösung des Gases wurde in eine 1,5 l fassende Pulverflasche gegossen, in der sich bereits fein gemahlenes

[59]) Diss. Kollek, Breslau 1927.

Eis, sowie eine Auflösung von 12 g Kalilauge in möglichst wenig Wasser befand. Die Pulverflasche wurde mit einem doppelt durchbohrten Korkstopfen verschlossen, durch die eine Bohrung lief ein Rührer, durch die andere ein T-Stück, dessen senkrechtes Ende einen Tropftrichter mit Jodjodkaliumlösung trug, während das wagerechte als Gasabzug diente. Die Jodjodkaliumlösung war in den von H. Biltz und Küppers[60]) angegebenen Mengen bereitet (32 g Jod, 35 g Kaliumjodid, 20 ccm Wasser). Unter scharfem Rühren wurde die Jodjodkaliumlösung in die Lösung des Diacetylens eingetropft. Nach den ersten Tropfen fiel ein weißer Niederschlag von Dijoddiacetylen. Wenn die bräunliche Farbe des Jods trotz Rührens länger als 2 Minuten in der Lösung bestehen blieb, wurde abgebrochen und ausgeäthert, der Aether mit Chorcalcium getrocknet, und der Rückstand in der von F. Straus und Kollek[61]) angegebenen Weise mit Tierkohle aus Petroläther (Sdp. 40—60°) umkristallisiert. Die Rohausbeute betrug 17—18 g aus 1,41 Diacetylen (92% d. Th.).

2. Verhalten des Dijoddiacetylens in Lösungsmitteln.

a. In Eisessig.

Die Versuche sind folgendermaßen angestellt worden: Das Dijoddiacetylen wurde in Eisessig gelöst und unter Rückfluß auf dem Wasserbade erhitzt. Dabei färbt sich die zuerst schwach grünlich-gelbe Lösung braun. Nach 12—15 Minuten beginnt eine Abscheidung von schwarzen, unlöslichen Flocken. Die ersten Versuche wurden nach 1—2 Std. abgebrochen. Nach einigen Versuchen wurde jedoch festgestellt, daß die Reaktion nach dieser Zeit noch nicht beendet ist. Filtriert man nämlich und erhitzt die Lösung aufs neue, so setzt bald eine erneute Abscheidung der unlöslichen Produkte ein. Deswegen wurde die Dauer des Erhitzens schließlich bis auf 5 Stunden ausgedehnt. Nach dem Erhitzen wurde vom ausgeschiedenen unlöslichen Rückstand abfiltriert und mit heißem Eisessig nachgewaschen, bis dieser farblos ablief.

Bei 1—2 stündiger Erhitzungsdauer.

Die Eisessiglösung wurde in einem auf 35—40° gehaltenen Bad im Wasserstrahlvakuum zur Trockne verdampft. Das erhaltene Produkt wurde in Aether aufgenommen; vom ungelösten Anteil wurde abfiltriert. Dann wurde eingeengt, mit ungefähr dem halben Volumen Petroläther (Sdp. 40—60°) versetzt, bis eine Trübung auftrat, die Trübung mit einigen

[60]) B. 37, 4415 (1904).
[61]) l. c.

Tropfen Aether gelöst und auf wenige ccm eingeengt, bis beim scharfen Einkühlen kleine, grobe, tiefgelbe Nädelchen in Drusen oder Büscheln auskristallisierten[62]). Diese schmolzen bei verschiedenen Versuchen bei:

76—78°, 80—81°, 85—87°, 79,5—81°.

nach vorherigem Sintern, das früher einzutreten scheint, wenn sie bereits eine kurze Zeit isoliert waren. Anscheinend macht sich hier die beginnende Zersetzung (s. u.) bemerkbar. Zur Analyse wurden sie mit gekühltem Petroläther (Sdp. bis 32°) gewaschen und dann 10 Minuten getrocknet. Dann wurde eingewogen und nach 20 Minuten weiteren Trocknens war das Gewicht konstant. Diese Maßnahme war wegen der gleich zu beschreibenden Unbeständigkeit der Kristalle notwendig. Die Analyse nach Carius ergab bei zwei Präparaten aus verschiedenen Versuchen

a) Präparat vom Smp. 79,5—81° (Sintern 76°).
0,1310 g Subst.: 0,2038 g AgJ
C_4J_2 Ber. J 84,09 % Gef. J 84,09 %

b) Präparat vom Smp. 80—81° (Sintern 77°).
0,1243 g Subst.: 0,1930 g AgJ
C_4J_2. Ber. J 84,09 % Gef. J 83,93 %.

Ausbeuten bei zwei Versuchen 24,8% und 31,8% des angewandten Dijoddiacetylens. Die gelben Kristalle schmolzen auf dem Spatel erhitzt ruhig und explodierten erst beträchtlich später und schwächer als Dijoddiacetylen. Tauchte man sie in ein auf 101° erwärmtes Bad, so explodierten einige Proben, andere wiederum nicht, ohne daß eine Ursache für dieses verschiedene Verhalten ersichtlich gewesen wäre. Die Kristalle waren in festem Zustande äußerst unbeständig. Schon innerhalb 15 Minuten verloren sie ihren Glanz und ihre leuchtende Farbe und gingen in schmutzig braune, deformierte Produkte über. Sie verwandelten sich innerhalb eines Tages in eine schwarzbraune, uneinheitliche, explosive Masse, aus der mit Aether ein kristalliner Körper extrahiert werden konnte, der in Benzol sehr leicht, in Aether schwerer und in Petroläther sehr schwer löslich war, der bei 145° dunkelte, bei 157° sinterte und bei 163° schmolz, und nach dem Schmelzen Joddämpfe abgab. Nach alledem ist er Hexajodbutadien.

Die gelben Kristalle konnten aus Aether-Petroläther (Sdp. 40—60°) unter Erhaltung ihrer Eigenschaften umkristallisiert werden. Es traten jedoch dabei stets schmierige oder amorphe Verunreinigungen auf, von denen abfiltriert wurde. Sie sind anscheinend Zerfallsprodukte der Kristalle.

---

[62]) Es stellte sich später heraus, daß ein Ausziehen des Rückstandes mit siedendem Petroläther (Sdp. 40—60°) vorteilhafter ist.

Siehe Versuche S. 44.

Versuche mit kürzerer Erhitzungsdauer.

1). 1,5 g Dijoddiacetylen (Smp. 100°, Sintern 98°) wurden in 15 ccm Eisessig ohne Erwärmen gelöst. Der Eisessig wurde dann sofort in einem auf 35—40° gehaltenen Bade im Wasserstrahlvakuum abgedampft. Während des Abdampfens färbte sich die anfangs hellgelbe Lösung mittelbraun. Der einheitliche gelbe Rückstand wog 1,4 g. Er wurde im Dunkeln mit Petroläther (Sdp. 40—60°) und Tierkohle umkristallisiert. Es wurden 1,2 g rein weißes Dijoddiacetylen erhalten, das zwischen 98 und 100° schmolz. Um langes Abpumpen von Eisessig zu vermeiden, wurde der Versuch mit geringen Mengen wiederholt. Das Dijoddiacetylen blieb nach dem Abpumpen des Eisessigs rein weiß zurück und schmolz ohne Umkristallisation zwischen 98 und 100°.

2). 2 g rein weißes Dijoddiacetylen (Smp. 100°, Sintern 98°) wurde in 20 ccm Eisessig gelöst und dann auf dem Wasserbade erwärmt. Nach 12 Minuten war die zuerst klare, nur schwach gelbliche Flüssigkeit trübe und braun geworden, und am Boden waren einige schwarze Flöckchen zu beobachten. Sofort wurde unterbrochen, und der Eisessig wie bei umstehendem Versuch abgepumpt. Der Rückstand, 1,9 g war rotbraun und machte makroskopisch einen uneinheitlichen Eindruck. Unter dem Mikroskop sah man deutlich einen dunklen Grundkörper mit aufsitzenden braunen und gelben Kristallen. Es wurde in siedendem Petroläther (Sdp. 40—60°) aufgenommen und vom Ungelösten abfiltriert. Nach Einengen und Einkühlen kristallisierten 1,1 g schöne, tiefgelbe, grobe Kristallnadeln vom Smp. 91—92°, die sich dem Aussehen nach in keiner Weise von den auf S. 43 beschriebenen unterschieden. Aus Petroläther vom Sdp. 40—60° mit Tierkohle im Dunkeln umkristallisiert, gingen sie in 0,7 g rein weißes Dijoddiacetylen über, das bei 100° (Sintern 98°) schmolz.

3). 2 g rein weißes Dijoddiacetylen (Smp. 100°, Sintern 98°) wurden in 20 ccm Eisessig gelöst und 1 Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Nach Abdampfen des Eisessigs, wie bei obenstehendem Versuch, hinterblieben 1,9 g eines uneinheitlichen Rückstandes. Auf einem schwarzen Grundkörper saßen gelbe und braune Kristallnadeln. Der Rückstand wurde mit Petroläther (Sdp. 40—60°) ausgekocht. Aus der eingeengten Petrolätherlösung kristallisierten beim Einkühlen 0,8 g tiefgelbe Nadeln, die sich dem Aussehen nach nicht von den im oben stehenden Versuch erhaltenen unterschieden. Sie zeigten folgende Schmelzerscheinungen:

sofort: Dunkeln 72°, Sint. 79°, Smp. 86°,
nach 5 Min. im Licht: Dunkeln 67°, Sint. 76°, Smp. 85°,

zersetzten sich also im Licht. Durch Umkristallisieren im Dunkeln aus Petroläther mit Tierkohle wurden 0,2 g rein weißes Dijoddiacetylen erhalten, das bei 98° schmolz (Sintern 97°).

Versuche mit 5 stündiger Erhitzungsdauer.

5 g Dijoddiacetylen (Smp. 100°, Sintern 98°) wurden in 40 ccm Eisessig 5 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Dann wurde der entstandene schwarze Niederschlag 1,9 g abfiltriert, mit heißem Eisessig ausgewaschen und 18 Std. mit Aether extrahiert. Dannach wurde er getrocknet und nach Carius analysiert, nachdem er 2 Tage im Bombenrohr der Einwirkung der nitrosen Gase bei Zimmertemperatur ausgesetzt war.

0,0962 g Subst: 0,1354 g AgJ Gef. J 76,08 %.

Bei einem zweiten Versuch entstanden aus 5 g Dijoddiacetylen 2,0 g des schwarzen Niederschlages:

0,1152 g Subst: 0,1612 g AgJ Gef. J 75,64 %.

Die Eisessiglösung, die dunkler war als bei den Versuchen von 2 Stunden Dauer, enthielt kein freies Jod (Prüfung mit Stärkelösung). Aus ihr kristallisierte innerhalb 5 Tagen, während deren sie im zerstreuten Tageslicht gestanden hatte, 1,5 g Hexajodbutadien vom Schmelzpunkt 163°, aus Benzol-Petroläther (Sdp. 60—80°) umkristallisiert 165,5°.

Bei einem zweiten Versuch wurde die Lösung nach dem Abfiltrieren des schwarzen Niederschlages kurz weiter erhitzt, um zu sehen, ob eine weitere Abscheidung dieses schwarzen Niederschlages stattfände. Das war nicht der Fall; dagegen trübte sich die Lösung ein wenig. Sofort wurde abgebrochen und der Eisessig zur Trockne verdampft. Es hinterblieb ein brauner, schmieriger Rückstand, der mit Benzol ausgekocht wurde. Die dunkelbraune benzolische Lösung wurde mit Tierkohle geschüttelt, mit Petroläther (Sdp. 60—80°) versetzt und eingeengt. Es schied sich ein gelber Niederschlag ab, der sich unter dem Mikroskop in kleinen, groben Prismen kristallisiert erwies. Er dunkelte schnell nach und schmolz unter Zersetzung bei 82—83°.

Ließ man einen Teil der Lösung im zerstreuten Tageslicht, einen anderen im Dunkeln stehen, so hatte sich in ersterem bereits nach 4 Tagen Hexajodbutadien gebildet, das durch Schmelzpunkt (162—163°) und Mischprobe als solches identifiziert wurde. Die Jodreaktion mit Stärkelösung fiel positiv aus. Nach eineinhalb Tagen war das freie Jod verschwunden. Im Dunkeln hatte sich nach 10 Tagen kein Hexajodbutadien gebildet. Es war auch kein

freies Jod nachweisbar. Stellte man nun die Lösung ans zerstreute Tageslicht, so fiel am 10. Tage die Jodreaktion positiv aus und es bildete sich Hexajodbutadien; nach 4 Tagen war kein freies Jod mehr vorhanden. In einer kleinen, im Dunkeln zurückgelassenen Kontrollprobe war auch zu dieser Zeit weder Jod noch Hexajodbutadien nachweisbar.

b. In anderen Lösungsmitteln.

In Aether.

1). 2 g Dijoddiacetylen wurden in 30 ccm abs. Aether gelöst. Die Lösung war schwach zitronengelb. Es wurde zweieinhalb Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Die Farbe der Lösung vertiefte sich nicht. Nach Abdampfen des Aethers im Wasserstrahlvakuum hinterblieben 2,0 g eines weißen, nur an einigen Stellen schwach gelben Rückstands, der bei 96,5° schmolz, also fast ganz reines Dijoddiacetylen war.

2). 1 g Dijoddiacetylen in 15 ccm Aether wurde in ein Bombenrohr eingeschmolzen und 2 Stunden in der Wasserbadkanone erhitzt. Soweit die Lösung reichte, war die Wandung mit einer braunen, festhaftenden, dünnen Schicht bedeckt. Auf ihr saß ein feinpulvriger Niederschlag von schwarzer Farbe, der eine positive Beilsteinreaktion gab. Die von ihm dekantierte Flüssigkeit wurde zur Trockne verdampft, der hinterbleibende schmierige Rückstand, 0,9 g, mit Petroläther (Sdp. 40-60°) ausgekocht. Die Petrolätherlösung wurde mit Tierkohle geschüttelt und eingeengt. Es kristallisierten beim Einkühlen 0,3 g rein weißes Dijoddiacetylen (Smp. 98°). Der in Petroläther unlösliche Anteil wurde in Aether aufgenommen und in Tierkohle geschüttelt. Nach Abpumpen des Aethers hinterblieben 0,2 g braune Kristalle, die bei 154° schmolzen. Aus Benzol-Petroläther (Sdp. 60—80°) umkristallisiert schmolzen sie bei 165°, waren also Hexajodbutadien.

In Petroläther.

Die Lösung von 2 g Dijoddiacetylen in 30 ccm Petroläther (Sdp. 40—60°) wurde auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt. Die anfangs schwach rosa-gelbe Lösung verfärbte sich langsam bis hellocker. Nach zweieinhalb Stunden wurde der Petroläther im Wasserstrahlvakuum zur Trockne verdampft. Der ockergelbe Rückstand 1,9 g schmolz bei 85 - 87°. Er wurde mit Tierkohle aus Petroläther (Sdp. 40—60°) im Dunkeln umkristallisiert. Es wurden erhalten 1,6 g rein weißes Dijoddiacetylen (Smp. 100°, Sintern 98°).

In Alkohol.

Die Lösung von 2 g Dijoddiacetylen in 30 ccm abs. Alkohol wurde zweieinhalb Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Die anfangs schwach gelbliche Lösung färbte sich im Verlauf des Versuches rotbraun. Nach Verdampfen des Alkohols im Wasserstrahlvakuum hinterblieb ein bräunlicher Rückstand, 1,9 g, der bei 83—85° schmolz. Durch Umkristallisation mit Tierkohle aus Petroläther (Sdp. 40—60°) im Dunkeln wurden 1,7 g rein weißes Dijoddiacetylen (Smp. 100°, Sintern 98°) erhalten.

In Acetonitril.

2 g Dijoddiacetylen in 30 ccm Acetonitril wurden $2^1/_2$ Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Die anfangs schwach grüngelbe Lösung färbte sich bald gelbbraun. Nach 35 Minuten begann die Abscheidung schwarzer Flocken, die sich im Verlauf des Versuches vermehrten. Von ihnen wurde abfiltriert. Sie wogen 0,1 g und gaben eine positive Beilsteinreaktion. Die Lösung wurde im Wasserstrahlvakuum zur Trockne verdampft. Der deutlich uneinheitliche Rohrückstand 1,7 g wurde mit Petroläther (Sdp. 40—60°) ausgekocht. Aus der Petrolätherlösung wurden durch Einengen und Einkühlen tiefgelbe Nadeln erhalten, die bei 90—91° schmolzen. Es waren 1,0 g. Durch Umkristallisation mit Tierkohle und Petroläther (Sdp. 40—60°) im Dunkeln wurden aus ihnen 0,85 g rein weißes Dijoddiacetylen (Smp. 100°, Sintern 98°) erhalten.

In Benzol.

1. 2 g Dijoddiacetylen in 30 ccm Benzol wurden $2^1/_2$ Stunden auf auf dem Wasserbade erhitzt. Die anfangs gelbliche Lösung färbte sich rasch dunkel. Nach 30 Minuten begann die Abscheidung schwarzer Flocken, die sich im Laufe des Versuchs vermehrten. Von ihnen wurde abfiltriert. Sie wogen 0,1 g und gaben eine positive Beilsteinreaktion. Die benzolische Lösung wurde im Wasserstrahlvakuum zur Trockne verdampft. Der Rohrückstand 1,9 g war deutlich uneinheitlich; unter dem Mikroskop sah man einen schwarzen Grundkörper mit aufsitzenden, weiß-gelblichen Nadeln und gröberen, gelbbraunen Kristallen. Er wurde mit Petroläther (Sdp. 40—60°) ausgekocht. Aus der Petrolätherlösung wurden durch Einengen und Einkühlen tiefgelbe Nadeln erhalten, die bei 89—90° schmolzen. Es war 0,8 g. Mit Tierkohle und Petroläther (Sdp. 40—60°) im Dunkeln konnten aus ihnen 0,7 g rein weißes Dijoddiacetylen (Smp. 100°, Sintern 98°) gewonnen werden. Der Rest war z. T. in Aether unlöslich, 0,2 g, z. T. löslich. Aus der Aetherlösung blieben 0,8 g eines braunen Teeres.

2. 4 g Dijoddiacetylen wurden in 40 ccm thiophenfreiem Benzol gelöst; die Lösung war ganz schwach grüngelb, fast farblos. Sie färbte sich jedoch in 12 Minuten im Dunkelzimmer mittelbraun. Sie wurde 18 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Von dem reichlich ausgefallenen schwarzen Rückstand wurde abfiltriert. Das tief dunkelbraune Filtrat enthielt kein freies Jod. Nach Abpumpen des Lösungsmittels hinterblieben 2,1 g eines braun-schwarzen Teeres, der mit Petroläther (Sdp. 40—60°) ausgekocht wurde. Aus dem Petroläther hinterblieb ein schwach gelber, kristallinischer Rückstand, weniger als 0,05 g. Der Rückstand von der Petrolätherextraktion wurde mit Aether und dann mit Benzol ausgezogen. Aus beiden Auszügen konnte nach Behandeln mit Tierkohle insgesamt 1,6 g Hexajodbutadien (Smp. 164°) isoliert werden. Der kohlige Rückstand wurde mit Aether extrahiert, getrocknet und analysiert. Er wog 1,8 g.

0,1198 g Subst. : 0,1554 g AgJ Gef. J 70,12 %.

Veränderung von Dijodacetylen in Eisessig.

4,7 g reines nach H. Biltz und Küppers[63]) hergestelltes Dijoddiacetylen wurden in 30 ccm Eisessig durch Erwärmen gelöst und 2 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Vom schwarzen amorphen Niederschlage wurde abfiltriert und im Vakuum zur Trockne verdampft. Es hinterblieben 1,7 g einer gelben Kristallmasse, die bei 187° schmolz. Sie ist demnach Tetrajodäthylen. Der halogenhaltige Rückstand wog 1,2 g.

3. Polymerisation des Dijoddiacetylens in festem Zustande.

a. In Luft.

1. 1 g rein weißes Dijoddiacetylen wurden in einem Schälchen 14 Tage lang im Dunkeln stehen gelassen. Dabei ging es in eine schwarze, anscheinend amorphe Masse über, die mit gelben und braunen Kriställchen durchsetzt war. Da die Substanz hochexplosiv war, (beim vorsichtigen Umschütten aus dem Schälchen in ein Kölbchen explodierte sie) wurde sie in eine Schale mit Aether eingestellt und durch vorsichtiges Bewegen der Schale und vorsichtiges Dekantieren ausgezogen. Der Aether färbte sich tiefbraun. Die dekantierte ätherische Lösung wurde eingeengt und mit Petroläther (Sdp. bis 40°) versetzt. Beim Einkühlen kristallisierten gelbe Nadelbüschel aus, die bei 78—80° schmolzen (Sint. 73°). In ein 101° warmes Bad getaucht, explodierten sie; langsam auf diese Temperatur erhitzt, zersetzten sie sich

[63]) B. 37, 4415 (1904).

allmählich ohne Explosion. Sie ähnelten den auf Seite 43 beschriebenen Produkten. Der schwarze Rückstand war halogenhaltig (positive Beilsteinreaktion); beim Berühren mit einem heißen Draht explodierte er unter Abscheidung einer violetten Jodwolke.

2. 1,0062 g Dijoddiacetylen wurden 5 Wochen in zerstreutem Tageslicht an der Luft stehen gelassen; danach wog das entstandene tief metallschwarze Produkt 1,0111 g. Es sah einheitlich aus, hatte die Gestalt der Dijoddiacetylenkristalle erhalten und war hochexplosiv. Am Aether gab es in der Kälte nichts ab; dieser blieb völlig farblos. Das Produkt ähnelte in allen Beziehungen den nachstehend beschriebenen Polymerisaten in Stickstoffatmosphäre. Es wurde nach Carius analysiert, nachdem es zwei Tage im Bombenrohr der Einwirkung der nitrosen Gase ausgesetzt war.

f. C_4J_2 Ber. J 84,09 %.
0,1821 g Subst. : 0,2805 g AgJ Gef. J 83,26 %.

b. In Stickstoffatmosphäre.

1. 0,8 g rein weißes Dijoddiacetylen wurden in einem Schälchen im Dunkeln unter einer tubulierten Glocke aufbewahrt. Der Tubus war mit einem durchbohrten Gummistopfen mit einem Glasrohr verschlossen, durch das ein langsamer Stickstoffstrom geleitet wurde. Das Produkt veränderte sich langsam.

Nach 12 Stunden	schwachgelb
„ 24 „	goldgelb
„ $1^1/_2$ Tagen	ockergelb
„ $2^1/_2$ „	braun
„ 5 „	schwarzbraun
„ 7 „	schwarz
„ 10 „	tiefschwarz, metallisch glänzend.

Die Form der schwarzen Nadeln war gegenüber der des Dijoddiacetylens nicht verändert. Sie wurden mit Aether gewaschen, der Aether färbte sich schwach gelb. Er enthielt einen kaum wägbaren Rückstand, weniger als 0,05 g. Die schwarzen, äußerst explosiven Nadeln, die beim Reiben mit einem Spatel oder Berühren mit einem heißen Draht heftig unter Abscheidung einer violetten Jodwolke explodierten, wurden analysiert. wie oben beschrieben.

0,0757 g Subst. : 0,1147 g AgJ.
für C_4J_2 Ber. J 84,09 %. Gef. J 81,90 %.

Nach 3 Monaten Stehens an der Luft zersetzten sie sich beim Berühren mit heißem Draht ohne Explosion ganz

ruhig gegen Reibung waren sie vollkommen unempfindlich. Ihr Jodgehalt hatte sich nicht geändert.

0,0792 g Subst. : 0,1198 g AgJ. Gef. J 81,76 %.

2. Ein zweiter Versuch in gleicher Weise am zerstreuten Tageslicht ausgeführt, verlief folgendermaßen:

Nach	12 Stunden	Produkt	zitronengelb
„	1 Tage	„	hell ockerbraun
„	2 „	„	ockerbraun
„	5 „	„	dunkel ockerbraun
„	9 „	„	dunkelbraun
„	12 „	„	schwärzlich
„	14 „	„	schwarz, metallisch glänzend.

Die Polymerisation verlief also keinesfalls schneller als im Dunkeln. Die entstandenen Produkte waren hier noch labiler; ließ man sie aus 1—1,5 m Höhe auf den Fußboden fallen, so explodierten sie mit lauten Knall unter Jodabscheidung. Auch sie wurden analysiert.

0,1093 g Subst. : 0,1657 g AgJ.
f. C_4J_2 ber. J 84,09 %. Gef. J 81,95 %.

Schon nach 4 Wochen Stehens an der Luft konnte man sie auf den Boden werfen, ohne daß sie explodierten. Nach 3 Monaten verpufften sie nur noch schwach beim Reiben mit dem Spatel, nach 4 Monaten garnicht mehr. Nach 4 Monaten verpufften sie auch beim Berühren, mit einem heißen Draht nur noch ganz schwach. Ihr Jodgehalt betrug dann:

0,1154 g Subst. : 0,1752 g AgJ Gef. J 82,06 %.

Bei einer dritten Wiederholung zur Feststellung der Gesamtgewichtszunahme hatten 3,2246 g um 0,0098 g zugenommen. Bei Entnahme einer Analysenprobe ereignete sich eine äußerst heftige Explosion.

C. Umsetzungen mit Dijoddiacetylen.

1. Mit Phenylacetylenmagnesiumbromid.

Die Versuche wurden mehrfach ausgeführt, es sei als Beispiel folgender angeführt:

Aus 0,8 g Magnesium und 3,6 g Aethylbromid in 20 ccm Aether wurde eine Grignard-Lösung bereitet und mit 4,5 g Phenylacetylen in 5 ccm Aether (30 % Ueberschuß von Phenylacetylen zur Erzielung eines möglichst weitgehenden Umsatzes mit Aethylmagnesiumbromid) versetzt. Es entwickelten sich 650 ccm Aethan (80 % d. Th.). Nun

wurde im Dunkeln eine Lösung von 5 g Dijoddiacetylen in 20 ccm Aether zugegeben und 3 Stunden gekocht. Dann wurde mit Eiswasser zersetzt, mit verd. Schwefelsäure angesäuert und ausgeäthert. Der Aether wurde mit Chlorcalcium getrocknet, vorsichtig über einem Birektifikator abdestilliert und der Rückstand im Vakuum destilliert. Bei 15 mm Druck gingen zwischen 43 und 44° 3,65 g Phenylacetylen über = 81,5 % d. angewandten Menge. Der Rest zersetzte sich bei 50° heftig. Der Rückstand war halogenhaltig (positive Beilsteinreaktion).

Bei einem anderen Versuch konnte ich 69% des angewandten Phenylacetylens zurückgewinnen.

2. Mit Magnesium.

0,4 g Magnesium wurden unter 10 ccm Aether mit einem Körnchen Jod 10 Minuten stehen gelassen, damit nicht durch Addition an das Dijoddiacetylen das Jod verschwinde, ehe es seine aktivierende Wirkung ausüben konnte. Dann wurde eine Lösung von 2,7g Dijoddiacetylen in 25 ccm Aether durch den Kühler zugetropft. Als nach 10 Minuten keine Reaktion zu bemerken war, wurde 1 Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Danach wurde das vorhandene Magnesium abfiltriert, gewaschen und getrocknet. Es wurden 0,4 g zurückerhalten. Die ätherische Lösung wurde zur Trockne verdampft und 2,4 g schwach hellbraunes Dijoddiacetylen, das zwischen 95 und 97° schmolz und bei 100° explodierte, isoliert.

Versuche, ob ein stärker, etwa nach der Vorschrift von Baeyer[64]) aktiviertes Magnesium, angreift, wurden nicht angestellt, da es im wesentlichen darauf ankam, die Reaktionsfähigkeit des Dijoddiacetylens unter Bedingungen zu prüfen, die Grignard für seine Versuche mit Jodacetylenen gewählt hatte.

Dijodacetylen und Phenylmagnesiumbromid.

Zu einer Grignard-Lösung aus 2,1 g Magnesium und 13,1 g Brombenzol in 40 ccm Aether wurden 9,5 g Dijodacetylen in 60 ccm Aether zutropfen gelassen. Nach Zugabe des Dijodacetylens wurde 30 Minuten gekocht. Dann wurde auf Eis gegossen, mit verd. Schwefelsäure zersetzt und ausgeäthert. Der Aether wurde mit Chlorcalcium getrocknet, abdestilliert und der Rückstand, ein goldgelbes Oel, in Chloroform aufgenommen. Beim Einleiten von Chlor fielen 14,6 g Phenyljodidchlorid = 78 % der auf die angewendete Menge Jodacetylen berechneten. Der abde-

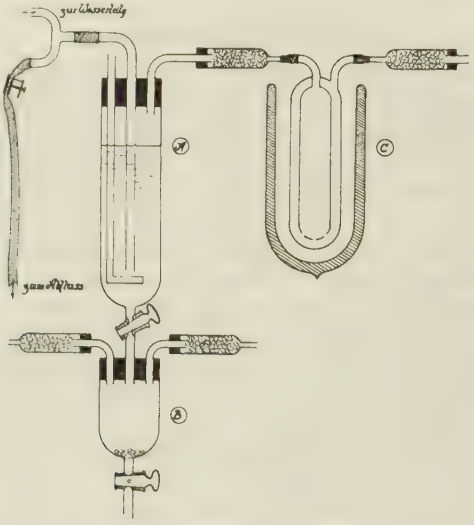
[64]) B. 38, 2759 (1906).

stillierte Aether gab mit Ilosvaylösung eine starke, braune Fällung von Acetylenkupfer. Wurde (bei einem zweiten Versuch) das goldgelbe Oel fraktioniert destilliert, so gingen zwischen 185 und 189° 7,0 g Jodbenzol über. Da 10,9 g Dijodacetylen für diesen Versuch angewandt wurden, entspricht die Ausbeute 44 % des angewandten Dijodacetylens.

D. Verhalten von Dibromacetylen und Dibromdiacetylen gegen Sauerstoff.

1. Darstellung von Dibromacetylen.

Die Darstellung von Dibromacetylen wurde in folgender Apparatur vorgenommen:



Skizze 3.

In dem am Boden mit einem Hahn versehenen Reagenzrohr A befand sich eine nach F. Straus und Kollek[65]) bereitete Kaliumhypobromidlösung. Das Gefäß war mit einem dreifach durchbohrten Stopfen verschlossen, der das Schott'sche Gaseinleitungsrohr mit gefritteter Glasplatte, das Gasableitungsrohr, das zum Kondensgefäß C führte und das Heberrohr, durch das die im Gefäß befindliche Flüssigkeit erneuert werden konnte, trug. Das Gefäß B enthielt einige Stücke geschmolzenes Chlorcalcium und konnte durch die mit Chlorcalciumrohren geschützten Zuleitungen (die Chlorcalciumrohre saßen nicht, wie hier der Einfachheit halber gezeichnet, direkt auf den Glasrohren, sondern waren mit langen Gummischläuchen befestigt, um die Apparatur einkühlen zu können) mit trockenem Stickstoff gefüllt werden.

[65]) l. c.

Sein unteres Ende wurde beim Einstellen in Eiswasser mit einem Gummistopfen verschlossen. Vor Beginn des Versuches muß das Heberrohr völlig mit Wasser gefüllt und die Apparatur sorgfältig von Luft befreit werden. Dann wird nach Einstellen in Eiswasser langsam mit Stickstoff verdünntes Acetylen eingeleitet. Das ausfallende Dibromacetylen setzt sich am Boden ab. Nach Beendigung der Reaktion wird die überstehende alkalisch-wässrige Lösung abgehebert, indem der zum Abfluß führende Teil der Ableitung am Heberrohr geöffnet wird. Ist der größte Teil abgehebert, so wird der Quetschhahn geschlossen und aus der Wasserleitung frisches Wasser zulaufen gelassen. Nun wird vorsichtig durchgeschüttelt, und das Waschen auf die gleiche Weise mehrmals wiederholt, um die Kalilauge möglichst vollständig zu entfernen. Das Dibromacetylen wird dann unter dauerndem Durchleiten von Stickstoff, wie überhaupt während sämtlicher Manipulationen der Stickstoffstrom nicht einen Augenblick unterbrochen werden darf, in das Gefäß B abgelassen, dort getrocknet und möglichst rasch in das betreffende Lösungsmittel eingelassen, wobei das untere Ende von B unter die Oberfläche des Lösungsmittels reichen muß.

2. Bestimmung des Schmelzpunktes von Dibromacetylen.

Zur Bestimmung des Schmelzpunktes wurde das Gefäß C in Aceton-Kohlensäure von -40° eingekühlt, und durch A bei Zimmertemperatur Stickstoff geleitet. Dadurch wurde ein Teil des äußerst flüchtigen Dibromacetylens nach C hinüber getrieben, wo es in schönen, weißen Nadeln anschoß. Zur Bestimmung des Schmelzpunktes wurde nun das Gefäß C langsam erwärmt in der Weise, daß es in Dewargefäße eingetaucht wurde, die vorher auf die gewünschte Temperatur gebracht worden waren. Vor jeder Ablesung wurde 15 Minuten zum Temperaturausgleich gewartet und nach weiteren 5 Minuten eine Kontrollablesung gemacht.

T	Substanz
—30°	fest, weiße Nadeln
—24°	breiig, weiße Kristalle und gelbl. Oel
—25°	breiig, weiße Kristalle und gelbl. Oel
—23°	klar geschmolzen, gelbl. Oel
—26°	fest, weiße Nadeln, kein Oel

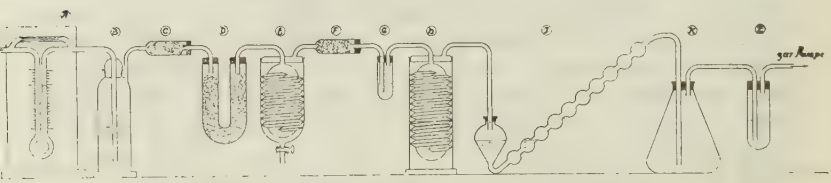
Der Schmelzpunkt liegt also zwischen —25° und —23°.

3. Autoxydationsversuche.

a. Apparatur.

Die Untersuchung der Autoxydation wurde in folgender Apparatur vorgenommen: Siehe Skizze 4.

Bevor die zur Oxydation verwendete Luft oder der Sauerstoff in das Reaktionsgefäß B gelangten, mußten sie den Strömungsmesser A, die Waschflasche mit konz. Kalilauge B (zur Absorption von etwa vorhandenem Kohlendioxyd), den Tropfenfänger C und das mit Chlorcalcium gefüllte U-Rohr D passieren. Als Reaktionsgefäß E diente eine Schraubenwaschflasche, an die zur Entnahme von Proben unten ein Hahn möglichst kurz angeschmolzen ar.



Skizze 4.

Nach Verlassen des Reaktionsgefäßes wurde zunächst das Chlorcalciumrohr F, dann ein Waschfläschchen G mit saurer Silbernitratlösung passiert. Die Schraubenwaschflasche H war mit reiner Bariumhydroxydlösung beschickt zur Absorption von Kohlendioxyd. An sie schloß sich das Zehnkugelrohr J mit alkalischer Hydrosulfitlösung zur Absorption des überschüssigen Sauerstoffs bezw. des gebildeten Ozons an. Die Sicherheitsflasche K sollte bei etwaigem Zurücksteigen die Palladiumchlorürlösung oder etwa -übersteigende Hydrosulfitlösung aufnehmen. Im Waschfläschchen L befand sich Palladiumchlorürlösung, um das Auftreten von Kohlenoxyd anzuzeigen. Zum Versuch wurden die Gefäße mit den betreffenden Lösungen beschickt, die Lösung des Dibromacetylens oder Dibromdiacetylens in das Reaktionsgefäß gefüllt, und ein Luftstrom mit der Wasserstrahlpumpe durchgesaugt oder ein Sauerstoffstrom durchgeleitet. Die Gasgeschwindigkeit betrug 3—4 l pro Stunde.

b. Autoxydation von Dibromacetylen.

Ungefähr 1,5 g Dibromacetylen in 57 ccm abs. Alkohol wurden bei einer Gasgeschwindigkeit von 3,3 l pro Stunde mit Sauerstoff 8 Stunden oxydiert. Das von Lawrie beschriebene Rauchen war nur bei Durchgang der ersten

Gasblasen zu beobachten. Es hatte sich nur wenig Bariumcarbonat gebildet und nach der Stärke der Fällung in der Palladiumchlorürlösung nur Spuren von Kohlenoxyd. Ließ man jedoch auf einem Uhrglas einen Tropfen der Lösung eindunsten, so verschwand der Rückstand unter heftigem Rauchen. Nun wurde der Alkohol mit 40 ccm Wasser verdünnt, sodaß das Dibromacetylen gerade in Lösung blieb. Wurde nun Sauerstoff durchgeleitet, so rauchte die Lösung heftig, und nach $2^1/_2$ Stunden war das Dibromacetylen völlig oxydiert. Eine Probe verdunstete dann ohne zu rauchen. Die alkoholische Lösung wurde dann ausgeäthert, nachdem sie mit Wasser gefällt worden war. Nach Trocknem mit Natriumsulfat und Abdampfen des Aethers im Wasserstrahlvakuum blieben knapp 0,1 g eines braunen Oeles, das eine positive Beilsteinreaktion gab. Die alkoholisch wässrige Lösung enthielt viel Bromwasserstoff.

c. Autoxydation von Dibromdiacetylen.

Es zeigte sich, daß Dibromdiacetylen (nach der Kollek'schen Vorschrift[66]) hergestellt) zwar langsam oxydiert wurde, wobei sich Kohlendioxyd und Kohlenoxyd bildete, daß aber die Oxydation von 1 g Dibromdiacetylen in abs. Alkohol nach 5 Stunden nur ganz schwach vorgeschritten war (es hatte sich nur wenig Bariumcarbonat gebildet). Bei dem zweiten Versuch waren nach 7 Stunden aus 2,5 g Dibromdiacetylen mit Sauerstoff 0,038 g CO_2 entstanden (statt theoretisch 2,1 g, wenn man eine Oxydation des gesamten Kohlenstoffs zu Kohlendioxyd annimmt). Um eine vollständige Oxydation zu erzielen, wurde weitere 42 Stunden Sauerstoff durchgeleitet, jedoch ohne Erfolg. Eine langsame Oxydation ließ sich zwar an der Bildung von Bariumcarbonat erkennen, jedoch kristallisierten, wenn man den Alkohol verdunstete, die weißen Nadeln des Dibromdiacetylens, die unter starkem Rauchen verschwanden.

[66]) Diss. Kollek, Breslau 1927.

Zusammenfassung.

1. Diacetylen wurde über seine Dimagnesiumverbindung an Carbonylverbindungen addiert. Mit Aldehyden und Ketonen entstehen sekundäre bezw. tertiäre Diacetylenglykole, mit Kohlendioxyd Diacetylendicarbonsäure.
2. Die Darstellung von Diacetylendicarbonsäureestern wurde auf den verschiedensten Wegen versucht.
3. Die erhaltenen Abkömmlinge des Diacetylens wurden hinsichtlich ihrer Beständigkeit verglichen.
4. Die Veränderungen des Dijoddiacetylens in Lösungsmitteln und in festem Zustande wurden untersucht; es wurde festgestellt, daß im ersten Falle eine Disproportionierung, im zweiten Falle eine reine Polymerisation vorliegt, die mit einer großen Steigerung der Labilität des Moleküls verbunden ist. Außerdem sind einige Versuche angeführt über das Verhalten von Diacetylen an Quarzoberflächen und in der Hitze.
5. Es wurden einige Versuche durchgeführt, um einen Austausch der Jodatome im Dijoddiacetylen und Dijodacetylen zu erreichen.
6. Die Autoxydation des Dibromdiacetylens wird untersucht und mit der des Dibromacetylens verglichen.

Vorliegende Arbeit wurde im Organisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule zu Breslau (Direktor Prof. Dr. F. Straus) ausgeführt.

Ich möchte nicht verfehlen, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. F. Straus, für sein großes Wohlwollen und Interesse, das er mir stets entgegengebracht hat, sowie für die Unterstützung, die er mir jederzeit mit Rat und Tat zuteil werden ließ, meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Als Sohn des praktischen Arztes Dr. Kurt Hauptmann wurde ich, Heinrich Friedrich Hauptmann, zu Breslau am 10. April 1905 geboren. Von Ostern 1911 bis Ostern 1914 besuchte ich die Vorschule des Städtischen Gymnasiums zu St. Maria Magdalena in Breslau. Ostern 1914 trat ich in die Sexta derselben Anstalt ein, und bestand daselbst Ostern 1923 das Abiturientenexamen. Danach wandte ich mich dem Studium der Chemie zu. Vom Sommer-Semester 1923 bis Wintersemester 1925/26 einschl. war ich an der Technischen Hochschule zu Breslau, seit Sommer-Semester 1926 bin ich an der Schlesischen Friedrich-Wilhelms-Universität zu Breslau immatrikuliert gewesen. Nach bestandenem Verbandsexamen (7. 6. 1927) war ich mit Anfertigung vorliegender Doktorarbeit beschäftigt. Während dieser Zeit war ich außerplanmäßiger Assistent am Organisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule zu Breslau. (Direktor Prof. Dr. Straus).